Geschlossen am 31. Juli 1915.

Chemical Lib. PERIODICAL ROOM
RECEIVED
SEP 25 1915
UNIV. OF MICH. LIBRARY

1915. No. 14 II. 15.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 92.

ZWEITES UND DRITTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,60, nach dem Auslande ℳ 2,50.*

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.
Mitgeteilt von O. Fischer.
I. Zur Kenntnis des β-Methylanthracens und der β-Anthrachinoncarbonsäure. Mitbearbeitet von Kurt Reinkober 49
II. Über das Verhalten der p-Dimethylaminoorthobenzoylbenzoesäure und verwandter Substanzen gegen salpetrige Säure. Mitbearbeitet von Hans Loewe 54
III. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine. Mitbearbeitet von W. Johannes 60

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.
137. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXXII. Abhandlung. Hydrazide und Azide der Bernsteinsäure 74

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.
CXI. R. Frh. von Walther und K. Demmelmeyer: Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. II 107

Oscar Loew: Ein irreführender Bericht über Formose 133

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Mitgeteilt von **Otto Fischer.**

I. Zur Kenntnis des β-Methylanthracens und der β-Anthrachinoncarbonsäure.

Mitbearbeitet von **Kurt Reinkober.**

Das seit 1874 durch die Arbeiten von O. Fischer[1]) und J. Weiler[2]) bekannt gewordene β-Methylanthracen hat seitdem zwar eine intensive Bearbeitung von verschiedener Seite gefunden, jedoch sind noch manche Reaktionen des Körpers wenig genau studiert, so daß wir das Verhalten desselben gegen Halogene, sowie Reduktions- und Oxydationsmittel nochmals aufgenommen haben, zumal in dieser Beziehung sich das β-Methylanthracen von seiner Stammsubstanz — dem Anthracen — vielfach unterscheidet.

Einwirkung von Chlor auf β-Methylanthracen. Bekanntlich wirkt Chlor auf Anthracen je nach dem angewandten Lösungsmittel (Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol sehr verschieden.[3]) Es bilden sich dabei Anthracendichlorid, Anthracentetrachlorid und Anthracenhexachlorid. Beim β-Methylanthracen wurden von uns folgende Resultate erhalten:

β-Methylanthracen (5 g) wurde in 500 g Schwefelkohlenstoff (4 Tage lang über Chlorcalcium getrocknet) und nun kalt bis zur Sättigung gut getrocknetes Chlor eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde die zurückbleibende Krystallmasse mit kochendem Wasser behandelt, um das entstandene Schwefelchlorid zu entfernen. Der Rückstand, der sich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löste, wurde aus 70 prozent. Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, wobei schwachgelbe Prismen vom Schmp. 191° gewonnen

[1]) Ber. 7, 1195 (1874). [2]) Ber. 7, 1185 (1874).
[3]) Ber. 10, 378 (1877); 13, 1584 (1880); 19, 1107 (1886).

wurden. Obschon die Krystalle auch unter dem Mikroskop durchaus einheitlich erschienen, sind sie doch ein Gemisch, und zwar von Penta- und Hexachlormethylanthracen.

0,2022 g gaben 0,4153 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_7Cl_5$:	$C_{15}H_6Cl_6$:	Gefunden:
Cl 48,64	53,32	50,81 %.

β-Methylanthracen wurde in trockenem Chloroform gelöst und in diese Lösung so lange trockenes Chlor eingeleitet, bis neben dem in großen Mengen entstehenden Chlorwasserstoff deutlicher Chlorgeruch wahrnehmbar war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine nahezu weiße, in Alkohol, Äther, Ligroin ziemlich schwer, in Benzol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Krystallmasse zurück, die aus Eisessig in sehr schönen weißen Nadeln krystallisierte und unscharf gegen 193° schmolz. Die Lösungen haben blaue Fluoreszenz. Die Substanz ist aber noch nicht ganz einheitlich, wenn sie auch nach der Chlorbestimmung größtenteils aus Hexachlor-β-methylanthracen besteht.

0,1781 g gaben 0,3741 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_6Cl_6$:	Gefunden:
Cl 53,32	51,96 %.

β-Methylanthracen wurde in nur 20—30 Teilen Schwefelkohlenstoff gelöst und nun so lange trockenes Chlor eingeleitet, bis kein Chlorwasserstoff, sondern nur noch reines Chlor entwich. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine fast weiße Krystallmasse zurück, die aus Eisessig in weißen Nadeln vom Schmp. 220° gewonnen wurde.

Die Nadeln gaben 65,14 % Chlor. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen $C_{15}H_8Cl_9$ (63,58 % Cl) und $C_{15}H_8Cl_{10}$ (66,11 % Cl).

Endlich wurde β-Methylanthracen, in Benzol suspendiert, so lange mit Chlor behandelt, bis klare Lösung eingetreten war. Die nach dem Abdampfen des Benzols zurückbleibende weiße Krystallmasse war in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analyse des aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisierten Produkts gab 24,5 % Cl — Zahlen, die in der Mitte zwischen Mono- und Dichlormethylanthracen liegen.

In keinem Falle wurden durchaus einheitliche Produkte bei der Chlorierung erhalten. Möglicherweise gelingt dies beim Chlorieren mit Katalysatoren, worüber später berichtet werden soll.

Bessere Resultate gewannen wir beim Bromieren. Nach O. Fischer (a. a. O.) sowie nach C. Liebermann[1]) gelingt es leicht, Mesodibrom-β-methylanthracen vom Schmp. 141° zu erhalten. Löst man dieses Produkt direkt in Brom auf, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach dem freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Broms blieb eine braune, kautschukartige Masse zurück, die zur Entfernung des anhaftenden Broms mit Natriumthiosulfat behandelt wurde; hierdurch wurde die Substanz hellgelb und fest. Aus Toluol wurde die Substanz nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren, wobei weißgelbe Prismen vom Zersetzungspunkte 300° erhalten wurden, von einheitlicher Zusammensetzung befunden. Die Substanz ist Pentabrom-β-methylanthracen.

0,1941 g gaben 0,3078 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_7Br_5$:		Gefunden:
Br	68,14	68,4 %.

Von den Eigenschaften des Mesobibrommethylanthracens ist noch zu erwähnen, daß es beim energischen Oxydieren mit Eisessig und überschüssiger konzentrierter Chromsäurelösung allmählich in β-Anthrachinoncarbonsäure vom Schmp. 284° übergeht, sowie daß das Bibromprodukt gegen Reduktionsmittel sehr beständig ist; so wurde z. B. nach zweistündigem Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in die kochende Eisessiglösung des Bibromids die unveränderte Substanz vom Schmp. 141° zurückgewonnen.

Reduktion des β-Methylanthracens. Nachdem ein Versuch, das β-Methylanthracen durch stundenlanges Einleiten von Jodwasserstoff in die kochende Eisessiglösung zu reduzieren, nur unverändertes Ausgangsmaterial zeitigte, wurde die Reduktion nach E. Bamberger vorgenommen. Die Substanz wurde in bekannter Weise in siedendem Amylalkohol mit überschüssigem Natrium behandelt, der Amylalkohol abgeblasen, wobei sich auch einige weiße Krystalle im Kühler abschieden. Im Kolben

[1]) Ann. Chem. 212, 35.

blieb ein krystallinischer Rückstand, der sich in den Lösungsmitteln meist leicht löste. Aus 70prozent. Alkohol gelang es, den Körper in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 51° zu erhalten. Er ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; denn die im Kühler abgeschiedenen Krystalle waren vom selben Schmelzpunkt. Das so gewonnene Produkt ist Mesodihydro-β-methylanthracen, das sich übrigens an Licht und Luft nach längerem Stehen bräunt.

0,1552 g gaben 0,5257 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}$:		Gefunden:
C	92,78	92,4 %
H	7,22	7,35 „ .

Verhalten des β-Methylanthracens gegen Salpetersäure. O. Fischer hat durch eine eigentümliche Reaktion — nämlich durch Behandeln des β-Methylanthracens in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure — zuerst vor 41 Jahren β-Methylanthrachinon gewonnen (a. a. O). Mit Chromsäure als Oxydationsmittel wurde damals kein so günstiges Resultat erzielt, da neben dem β-Methylanthrachinon und unverändertem β-Methylanthracen die β-Anthrachinoncarbonsäure entstand. Jedoch kann man, wie später gefunden wurde, durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig eine gute Ausbeute an β-Methylanthrachinon erhalten. Da der günstige Erfolg der Oxydation mit alkoholischer Salpetersäure offenbar auf der intermediären Bildung von Äthylnitrat beruht, so haben wir nun auch einige Versuche mit wäßriger Salpetersäure angestellt. Dabei zeigte sich die große Widerstandsfähigkeit des β-Methylanthracens gegen konzentrierte Salpetersäure. Man mußte z. B. 1 Teil mit 2 Teilen Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. 6 Stunden lang am Rückflußkühler kochen, um eine befriedigende Ausbeute an β-Methylanthrachinon zu erhalten, während hierbei so gut wie keine Carbonsäure und auch kein Nitroprodukt entstand. Das Rohprodukt gab schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den richtigen Schmelzpunkt des β-Methylanthrachinons (175°—176°). Dagegen gelingt es, das β-Methylanthracen mit starker Salpetersäure unter Druck direkt in β-Anthrachinoncarbonsäure zu verwandeln, wenn auch keineswegs leicht. So wurde z. B. β-Methylanthracen mit 3 Teilen Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) und 2 Teilen Wasser

im Bombenrohr 8—10 Stunden lang auf 170° erhitzt, um eine einigermaßen vollständige Umsetzung zu erzielen. Dabei war die β-Anthrachinoncarbonsäure mit einem roten Körper verunreinigt, der durch Umkrystallisieren der Rohsäure aus Eisessig, dem etwas Acetanhydrid zugesetzt war, entfernt werden konnte.

β-Anthrachinoncarbonsäure. Bei obigen Darstellungen waren wir in den Besitz von dieser Säure gekommen, die man bekanntlich bequemer nach dem Verfahren von C. Liebermann[1]) aus β-Methylanthrachinon, das jetzt leicht aus p-Toluylbenzoesäure gewonnen wird, erhalten kann. Bei der Bearbeitung der β-Anthrachinoncarbonsäure wurden noch einige neue Beobachtungen gemacht, die hier mitgeteilt sind.

Zunächst fanden wir, daß diese Säure ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, daß sich beim Erkalten der heißen Lösung der β-Anthrachinoncarbonsäure in verdünntem Ammoniak in weißen Nadeln abscheidet. Dies Salz ist jedoch im trockenen Zustande unbeständig und geht beim Erwärmen auf 100°—110° rasch unter Ammoniakverlust in die freie Säure über. Auch das β-anthrachinoncarbonsaure Natrium ist verhältnismäßig in kaltem Wasser schwer löslich, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge. Es wurde beim Erkalten der heißen Lösung in schönen, weißen Prismen erhalten von der Zusammensetzung $C_{15}H_7O_4Na + 1\,aq$.

0,2784 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0186 g H_2O.

Berechnet: 6,2 %. Gefunden: 6,6 %.

Das schwer lösliche Baryumsalz, aus der heißen Lösung der Carbonsäure in Ammoniak mit Chlorbaryum als weißer, krystallinischer Niederschlag gefällt, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{14}O_8Ba + 3\,aq$.

0,2358 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0208 g H_2O = 8,8 % H_2O.
0,2014 g (bei 120° getrocknet) gaben 0,0720 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{14}O_8Ba$:		Gefunden:
Ba	21,4	21,04 %.

β-Anthrachinoncarbonsaures Pyridin. Die Carbonsäure wurde in überschüssigem Pyridin durch Kochen gelöst, beim Erkalten scheiden sich weiße, flache Prismen ab, die mit

[1]) Ber. 17, 888 (1884).

Äther gewaschen wurden. Nach fünftägigem Stehen im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure war kein Pyridingeruch mehr nachzuweisen, jedoch trat dieser sofort beim Erhitzen der Substanz bei ca. 100° auf, so daß die Substanz schließlich alles Pyridin verliert.

0,1406 g (exsiccatortrocken) gaben 5,45 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_4$:		Gefunden:
N	4,23	4,40 %.

β-Anthrachinoncarbonsaures Chinolin. Dieses Salz wurde genau so dargestellt wie das entsprechende Pyridinsalz. Es bildet weiße Nadeln, die mit Äther gewaschen wurden.

0,1482 g gaben 5,2 ccm N bei 19° und 743 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{15}NO_4$:		Gefunden:
N	3,68	3,95 %.

II. Über das Verhalten der p-Dimethylaminoorthobenzoylbenzoesäure und verwandter Substanzen gegen salpetrige Säure.

Mitbearbeitet von Hans Loewe.

Während die p-Nitrosobasen seit Entdeckung des Nitrosodimethylanilins bekanntlich eine außerordentlich umfassende Bearbeitung im Laboratorium und in der Fabrik gefunden haben, ist ein gleiches für entsprechende Orthonitrosobasen bisher nicht der Fall. Dies liegt an der schwierigen Zugänglichkeit der Orthonitrosoverbindungen.

Auf der Suche nach solchen bequemer zugänglichen o-Nitrosobasen wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Arbeiten von H. Limpricht[1]) gelenkt. Darin werden verschiedene Nitrosoverbindungen erwähnt, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinphtaloylsäure (p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure) ferner auf deren Reduktionsprodukt p'-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure (von Limpricht Dimethylanilinhydrophtaloylsäure genannt), sowie auf Dimethylanilinphtalid entstehen sollen. Da die Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit Dimethylanilin in der Parastellung zum Stickstoff verläuft, hätten diese Nitrosoverbindungen daher Orthonitrosokörper sein können. Deshalb wurden die Arbeiten von H. Limpricht

[1]) Ann. Chem. 300, 228 (1898).

von uns wieder aufgenommen. Dabei zeigte sich jedoch alsbald, daß diese Substanzen überhaupt keine Nitrosoverbindungen sind, sondern Nitrokörper, deren etwas schwierige Analyse offenbar H. Limpricht getäuscht hat. Die nach Limpricht dargestellten Substanzen aus p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure, sowie aus Dimethylaminobenzylbenzoesäure sind Nitrokörper, während bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinphtalid neben einem Nitrokörper noch ein Nitrosamin entsteht, daß sich durch Austritt eines Methyls aus der Dimethylaminogruppe und Eintritt der Nitrosogruppe an dessen Stelle bildet. Angemerkt sei hier, daß auch das von E. Bischoff[1]) aus dem nach O. Fischer[2]) gewonnenen Benzoyldimethylanilin (Dimethylaminobenzophenon) mit salpetriger Säure erhaltene Produkt keine Orthonitrosoverbindung sein kann, da es nach unseren Versuchen, wie auch nach der Analyse von Bischoff keine reine Substanz war und daher wie die obigen von Limpricht als Nitrosoverbindungen angesehene Körper aus der Literatur zu streichen ist.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure. Bildung von Nitrodimethylaminobenzoylbenzoesäure.

Genau entsprechend dem von H. Limpricht (a. a. O.) für die Gewinnung der sogenannten Nitrosodimethylanilinphtaloylsäure angegebenen Verfahren wurden zu der mit Eis gekühlten Lösung von 30 g Dimethylaminobenzoylbenzoesäure in 150 g stark verdünnter Salzsäure 7,7 g Natriumnitrit, in 50 g Wasser gelöst, in kleinen Anteilen unter gutem Umrühren hinzugegeben. Hierbei erfolgt sehr reichliche Ausscheidung des salzsauren Salzes der Dimethylaminobenzoylbenzoesäure, das hierdurch meist der Einwirkung der salpetrigen Säure entzogen wird, wodurch die Ausbeute an nitriertem Produkt sehr gering wird.[3]) Infolge dieser Ausscheidung an salzsaurem Salz des Ausgangsmaterials ist daher die salpetrige

[1]) Ber. 22, 339 (1880). [2]) Ann. Chem. 206, 88 (1889).

[3]) Die Ausbeute an nitriertem Produkt ist bedeutend besser, wenn man nicht in Salzsäure, sondern in verdünnter Schwefelsäure arbeitet, da das schwefelsaure Salz der Dimethylaminobenzoylbenzoesäure viel leichter löslich ist und sich daher der Reaktion weniger entzieht.

Säure in großem Überschuß vorhanden, obwohl nur ein Molekül zur Anwendung gelangte. Das Reaktionsgemisch wurde sodann unter Rühren 6 Stunden lang in Eiswasser stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, dessen Filtrat mit Soda neutralisiert, wobei abermals Abscheidung stattfand. Die vereinigten Niederschläge trocknete man bei 50° und extrahierte sie mit absolutem Äther, wobei das salzsaure Salz des Ausgangsmaterials zurückblieb. Der ätherische Auszug wurde auf ein kleines Volum eingeengt und der Krystallisation überlassen. So wurden spitze gelbe Prismen erhalten, die nach nochmaligem Krystallisieren aus wasserfreiem Äther den von Limpricht angegebenen Schmp. 164° zeigten. Der Körper gab nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknet.

I. 0,1322 g gaben 0,2970 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.
II. 0,1550 g gaben 0,3485 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
0,1394 g gaben 11,0 ccm N bei 15° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_5$:	Gefunden: I.	II.
C	61,1	61,27	61,32 %
H	4,5		— %
N	8,9	9,0 „	.

Die Substanz ist also eine Mononitrodimethylaminobenzoylbenzoesäure. Ja es zeigte sich durch genauen Vergleich, daß die Substanz identisch ist mit dem Nitrokörper, den Limpricht später selbst[1]) aus der Dimethylanilinphtaloylsäure mittels Schwefelsäure und Salpetersäure gewann. Der von Limpricht gefundene Schmelzpunkt des Letzteren (165°) hätte schon damals zum Vergleich der beiden Substanzen Veranlassung geben müssen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylaminobenzylbenzoesäure (von Limpricht Dimethylanilinhydrophtaloylsäure benannt). Dem bei dieser Reaktion entstehenden Produkt vom Schmp. 133° erteilt Limpricht die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-C_6H_3(NO)N(CH_3)_2\\COOH\end{cases},$$

er hielt sie also für eine Nitrosoverbindung. Wir erhielten dabei eine Nitroverbindung vom Schmp. 133°—134° und eine

[1]) Ann. Chem. 307, 308 (1899).

zweite, die bedeutend höher schmilzt und vermuten, daß Limpricht keine reine Verbindung unter Händen hatte.

Wir stellten die Dimethylaminobenzylbenzoesäure sowohl nach dem Verfahren von Limpricht (Reduktion in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub) als nach dem Verfahren von Haller und Guyot[1]) (Reduktion mit Zinkstaub in verdünnter Natronlauge) dar, fanden aber, daß beide Methoden zeitraubend und umständlich sind und suchten daher nach einer bequemeren Darstellungsmethode. Diese fand sich durch Reduktion in saurer Lösung. 10 g Dimethylaminobenzoylbenzoesäure wurden in 200—300 g Eisessig gelöst und unter Zufügung von 1 ccm rauchender Schwefelsäure (30% Anhydridgehalt) mit Zinkstaub im Überschuß reduziert. Nach etwa 40—50 Minuten ist die Reduktion beendet. Wir fällten nun mit Wasser, setzten Kochsalz zu, lösten den abgeschiedenen Niederschlag in Soda und fällten die von etwas p-Dimethylanilinphtalid abfiltrierte Lösung mit Essigsäure unter Zusatz von Salz. Die Säure wurde bis zum konstanten Schmp. 173° aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 9 g.

Gemäß den von Limpricht für die Darstellung der Nitrosodimethylanilinhydrophtaloylsäure gemachten Angaben[2]) wurden 2 g Säure in 15 g 40 prozent. Salzsäure und 180 g Wasser gelöst, dann gut gekühlt, nach und nach mit 1,5 g Natriumnitrit, in 20 g Wasser gelöst, unter Kühlen mit Eis und kräftigem Schütteln versetzt. Nach mehrstündigem Stehen und Schütteln in Eiswasser hatte sich, wie Limpricht angibt, eine bräunliche, klebrige Masse eines salzsauren Salzes abgeschieden, das von der hellgelben Lösung getrennt und für sich behandelt wurde (ca. $^1/_2$ g). Die gelbe salzsaure Lösung enthielt das Hauptprodukt, das nach starkem Verdünnen mit Wasser nicht ausfiel, sondern erst beim Neutralisieren mit Soda einen schönen orangefarbenen Niederschlag gab ($1^1/_2$ g). Aus wenig Holzgeist, dem etwas Wasser zugesetzt war, wurde die Substanz in dicken, orangeroten, oft zolllangen zugespitzten Säulen vom Schmp. 133°—134° gewonnen. Die Substanz löst sich leicht in verdünnten Alkalien mit gelbroter Farbe, hellgelb in Mineral-

[1]) Compt. rend. 126, 125.
[2]) Ann. Chem. 300, 238.

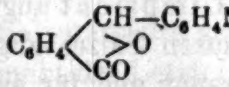
säuren; diese sauren Lösungen dissoziieren nicht beim Verdünnen mit Wasser. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0,1520 g gaben 0,3554 g CO_2 und 0,0778 g H_2O.
0,1366 g gaben 12,0 ccm N bei 18° und 731 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4$:		Gefunden:
C	64,0	63,8 %
H	5,4	5,7 „
N	9,4	9,7 „ .

Die Substanz ist also kein Nitrosokörper, sondern Nitrodimethylaminobenzylbenzoesäure. Der oben erwähnte bräunliche Niederschlag, den Limpricht nicht getrennt behandelt hat, enthält ganz andere Substanzen. So dissoziiert er mit Wasser unter Abscheidung von orangegelben Flocken, die nach dem einmaligen Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist kleine, orangegelbe Prismen vom Schmp. 126° ergaben, die sich aber schon beim mikroskopischen Befund als ein Gemenge ergaben. Beim Umkrystallisieren aus wenig Benzol stieg der Schmelzpunkt sehr stark, bis er bei ca. 180° einigermaßen konstant blieb. Die Substanz ist schwer zu reinigen. Die Liebermannsche Reaktion für Nitrosamine blieb aus. In starker Salzsäure löst sich der Körper fast farblos, das Salz dissoziiert aber leicht mit Wasser.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylanilinphtalid. Auch bei dieser Reaktion wurden von uns andere Resultate als von Limpricht erhalten. Das p-Dimethylanilinphtalid,

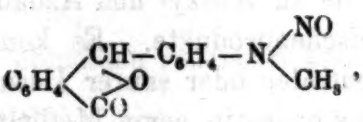


wurde gewonnen nach dem Verfahren von Haller und Guyot[1]), das wir etwas modifizierten. 10 g p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure wurden in wenig verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst, dann 250 ccm Wasser zugefügt und unter ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade im Verlaufe von 2 Stunden mit 170 g 2prozent. Natriumamalgam nach und nach versetzt, indem wir, um die allzustarke Alkalinität zu verhindern, mit Essigsäure von Zeit zu Zeit neutralisierten. Zuletzt wurde vom Quecksilber abgegossen und bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt. Der gebildete weiße Nieder-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 830.

schlag wurde mit warmer Natriumcarbonatlösung ausgezogen, um die Ausgangssäure bzw. die gebildete p-Dimethylaminobenzoesäure zu entfernen. Der nun verbleibende Rückstand wurde aus wenig Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bis er bei 188° scharf schmolz. Da sich das p-Dimethylanilinphtalid sowohl in Wasser wie auch in Natriumcarbonatlösung nicht unbeträchtlich löst, ist es zweckmäßig, die Waschwässer einzudampfen und mit Kochsalz zu versetzen. So kann man eine Ausbeute von ca. 70% der Theorie erzielen.

Verfährt man nach Limprichts Angaben zur Darstellung des sogenannten Nitrosodimethylanilinphtalids[1]), so erhält man unschwer den dort erwähnten orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der jedoch auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, da er schon gegen 137° sinterte und erst gegen 150° zusammenschmolz, während Limpricht den Schmp. 157° angibt. Es zeigte sich alsbald, daß in unserem Falle ein Gemisch zweier Körper vorlag, die durch Krystallisation schwer zn trennen sind. Da das Gemisch die Liebermannsche Nitrosoreaktion sehr schön gab, so lag die Vermutung nahe, daß es ein Nitrosamin als Beimengung enthalte. Daher wurde in folgender Weise getrennt: 5 g des orangegelben Rohprodukts wurden gut gepulvert, unter Rühren mit 20 prozent. Salzsäure digeriert, hierbei ging der größte Teil der Substanz in Lösung, während ein noch etwas verunreinigtes Nitrosamin zurückblieb, das nun unscharf zwischen 157°—162° schmolz. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in wenig Eisessig gelöst, dann konzentrierte Salzsäure zugesetzt und durch allmähliches Zusetzen von Wasser wieder abgeschieden, dabei bleiben kleine Mengen der basischen Verunreinigung im Säuregemisch. Der nun erhaltene Niederschlag wurde nun aus Methylalkohol krystallisiert, woraus schöne, schwach gelbe Nadeln oder Prismen vom Schmp. 175° gewonnen wurden. Die Substanz zeigte sehr schön die Liebermannsche Reaktion. Sie ist als Nitrosomonomethylanilinphtalid,



[1]) Ann. Chem. 300, 235 (1898).

zu betrachten. Es entsteht, wie leicht einzusehen, durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Dimethylanilinphtalid und Ersatz derselben durch NO.

0,1728 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,4265 g CO_2 und 0,0711 g H_2O.
0,1116 g gaben 10,2 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:
C	67,1	67,3 %
H	4,5	4,6 „
N	10,50	10,33 „ .

Aus 5 g des oben erwähnten Rohgemisches wurden etwa 1,5 g dieses Nitrosamins gewonnen, das Hauptprodukt (3,3 g), das in Salzsäure löslich ist, erwies sich als Nitrodimethylanilinphtalid, das bei 157° schmolz, also den von Limpricht für das Nitrosodimethylanilinphtalid angegebenen Schmelzpunkt besitzt. Es wurde aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak oder Soda abgeschieden und aus Methylalkohol in schönen, glänzenden, dünnen, orangeroten Blättchen rein erhalten. Es ist schwer löslich in Äther, Ligroin und Petroläther, wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in Alkohol oder Holzgeist und gibt keine Liebermannsche Reaktion.

0,1665 g gaben 0,3941 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.
0,1364 g gaben 11,4 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C	64,40	64,56 %
H	4,7	4,9 „
N	9,4	9,66 „ .

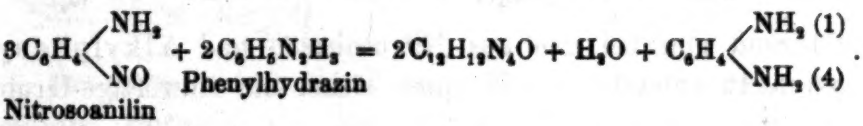
III. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine.

Mitbearbeitet von W. Johannes.

Bekanntlich wirken die Hydrazine sehr verschieden auf die p-Nitrosobasen (p-Nitrosanilin, p-Nitrosodimethylanilin usw.) ein. Während Hydrazinsalze als kräftige Reduktionsmittel leicht bis zu den betreffenden Aminobasen (p-Phenylendiamin usw.) führen, wirken Phenylhydrazine entweder als schwache Reduktionsmittel, indem sie zu Azoxy- und Azokörpern führen, oder es bilden sich Zwischenprodukte. Es kommt hierbei darauf an, ob man in neutraler oder saurer Lösung arbeitet. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin, asym. Methylphenylhydrazin usw. entstehen in schwach saurer Lösung interessante Produkte einer

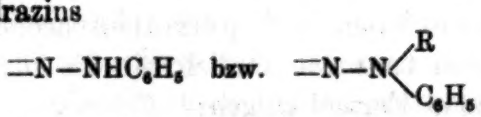
Klasse von Verbindungen, die zuerst von O. Fischer und E. Hepp[1]) beobachtet, dann ausführlicher von O. Fischer und L. Wacker[2]) untersucht wurden. Sie wurden als Diazobenzolnitrosoanilin, Diazobenzolnitrosodimethylanilin usw. bezeichnet, da sie namentlich in ihren Zersetzungen, z. B. beim Kochen mit Säuren, sich wie Diazokörper verhalten und einige davon beim spontanen Erhitzen verpuffen.

Ihre Bildungsweise wurde in folgender Gleichung erkannt:

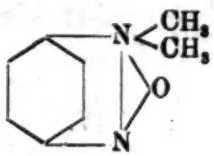


Nitrosoanilin — Phenylhydrazin

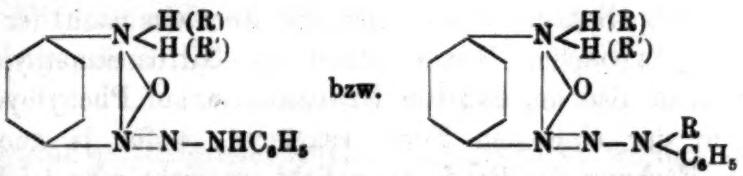
Die Entstehung wurde so angenommen, daß sich der Rest des Phenylhydrazins



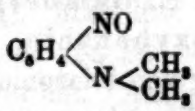
an den dreiwertigen Nitrosostickstoff direkt addiert. Da man damals (1888) die Konstitution dieser Nitrosobasen nach Viktor Meyer schrieb, der z. B. für Nitrosodimethylanilin die Formel



aufgestellt hatte, so erteilten Fischer und Wacker den Substanzen die Formeln



Seitdem ist die V. Meyersche Formel für die Nitrosobasen nicht mehr üblich, da man erkannt hat, daß das p-Nitrosodimethylanilin eine tautomere Substanz ist, die sowohl nach der echten Nitrosoform

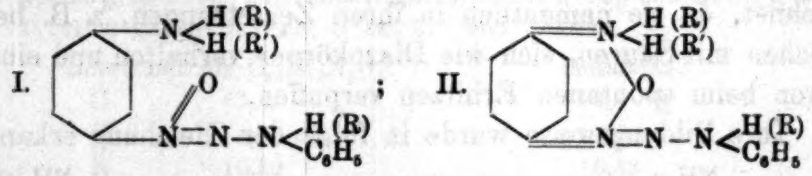


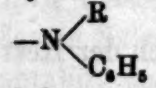
(alte Formel von Baeyer-Caro)

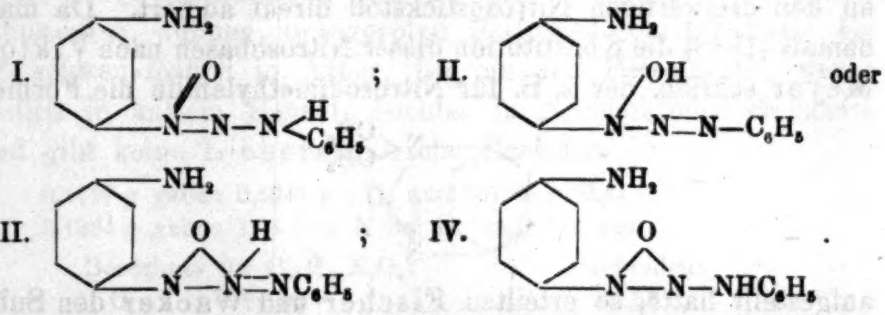
wie auch nach der chinoiden reagieren kann.

[1]) Ber. 21, 684 (1888).
[2]) Ber. 21, 2609 (1888); 22, 622 (1889).

Man kann natürlich leicht die obigen Formeln von Fischer und Wacker in diesem Sinne umschreiben, ohne an der Auffassung der Reaktion etwas zu ändern. Man hat dann folgende Formelbilder:



Während nun bei den aus Nitrosobasen und Alkylphenylhydrazin entstehenden Körpern sicher die einwertige Gruppe  vorhanden ist, könnten die leicht zersetzlichen Produkte aus Nitrosobasen und primären aromatischen Hydrazinen auch noch tautomer ähnlich wie die Diazoaminobenzole sein, wie folgende Formel zeigen:

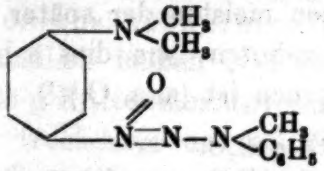
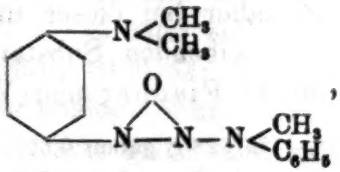


Jedoch liegt für eine derartige Tautomerie vorläufig kein Beweis vor. Schreibt man daher die Formeln nach der alten Baeyer-Caroschen Nitrosoformel für Nitrosodimethylanilin, nimmt man also an, daß die Nitrosobasen auf Phenylhydrazin nicht in der chinoiden Form reagieren, wofür ja auch die geringe Färbung der Produkte spricht, so sieht man leicht ein, daß die älteren von O. Fischer und Wacker erhaltenen sog. Nitrosodiazokörper nichts anderes sind, als die in der Parastellung des Nitrosobenzolkerns substituierten Aminoderivate der durch die schönen Arbeiten von E. Bamberger[1]) später bekannt gewordenen Diazoaminooxybenzole. Diese entstehen bekanntlich durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf β-Phenylhydroxylamin oder durch Einwirkung des durch die

[1]) Ber. 30, 2278 (1897); 32, 1546 u. 3554 (1899); sowie auch Chem. Centr. 1909, II, S. 18.

Arbeiten von E. Bamberger so bequem zugänglich gewordenen Nitrosobenzols auf Phenylhydrazine.

Das Produkt aus Nitrosodimethylanilin und Methylphenylhydrazin von O. Fischer und Wacker erscheint in dieser Schreibweise folgendermaßen:

I.  bzw. II.  ,

also durchaus entsprechend den von E. Bamberger aufgestellten Formeln für das Produkt aus Nitrosobenzol und α-Methylphenylhydrazin.

Es sei hier bemerkt, daß von diesen Formeln (II) zu bevorzugen ist, weil neuerdings gefunden wurde, daß das Produkt aus Nitrosodimethylanilin und α-Methylphenylhydrazin beim vorsichtigen Erhitzen nicht unzersetzt verflüchtigt, was man von einem Körper mit fünfwertigem Stickstoff nicht erwarten kann.

Die vorliegende Untersuchung bringt eine weitere Ausdehnung des Gebietes der Diazoaminooxyverbindungen. Namentlich wurden auch die Naphtylhydrazine sowie Semicarbazid mit p-Nitrosobasen in Reaktion gebracht.

Experimentelles.

p-Nitrosomonoäthylanilin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Bildung von p-Äthylaminodiazoaminooxybenzol.

3 Mol. p-Nitrosomonäthylanilinchlorhydrat wurden bei 0° mit 2 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin in wäßriger Lösung zusammengebracht. Die Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun und scheidet bald gelbe Blättchen ab, die man nach etwa 2 Stunden abfiltrierte (Eisstückchenzusatz beförderte die Abscheidung). Man löst in lauwarmem Alkohol und setzt vorsichtig Wasser von 30°—40° zu, wobei schöne gelbe Prismen gewonnen wurden. Auch aus Benzol unter Zusatz von Petroläther wurden schöne Krystalle gewonnen, die sich beim Erhitzen bei 122°—123° zersetzen. Spontan erhitzt verpufft die Substanz; sie ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Benzol,

Äther, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser und in Alkalien; sie ist ferner besonders gegen Säuren empfindlich und wird beim Erwärmen damit in derselben Weise zersetzt, wie die von O. Fischer und Wacker beschriebene Verbindung aus Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin. Bei der Analyse ist daher bei dieser und auch bei den meisten der später zu beschreibenden Substanzen Vorsicht geboten, wie dies schon von O. Fischer und Wacker angegeben ist (a. a. O.).[1])

0,1628 g gaben 0,3937 g CO_2 und 0,0971 g H_2O.
0,1493 g gaben 0,3597 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_4O$:		Gefunden:	
C	65,6	65,78	65,70 %
H	6,2	6,67	6,75 „ .

Beim Kochen der Substanz mit verdünnten Mineralsäuren, sowie auch mit Alkalien, tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Dabei entstehen verschiedene Produkte, von denen Phenol, kleine Mengen von Nitrosomonoäthylanilin und reichliche Mengen von Harzen beobachtet wurden. Die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure (3prozent.) wurde auch quantitativ verfolgt: 0,5071 g wurden in einem Kolben mit 30 ccm 3prozentiger Schwefelsäure übergossen, die Luft mit CO_2-Gas verjagt und nun auf dem Wasserbade erwärmt; der entwickelte Stickstoff wurde über Kalilauge aufgefangen. Nachdem die Zersetzung aufgehört hatte, wurde noch kurze Zeit gekocht, dann wieder CO_2 eingeleitet. Man erhielt so 44,9 ccm N (17,5°, 733 mm) gleich 9,95% N. Da das Molekül $C_{14}H_{16}N_4O$ im ganzen 21,9% N enthält, so gehen also bei der Zersetzung von den 4 N-Atomen nahezu 2 aus dem Molekül heraus. Die braune Lösung der Zersetzungsprodukte wurde nun zunächst mit Wasserdampf destilliert, wobei Phenol im Destillat mit Bromwasser und Eisenchlorid nachweisbar war. Dann wurde die saure Lösung mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert, der eine bräunliche, grüne Färbung annahm und geringe Mengen von Nitrosomonoäthylanilin enthielt.

---

[1]) Wir analysierten in einem 2 m langen Verbrennungsrohr, das in 2 Öfen steckte, verteilten die Substanzen auf eine lange Schicht Kupferoxyd und legten 2—3 lange Kupferspiralen vor, denen man wieder eine 12 cm lange Kupferoxydschicht vorschaltete.

Nach O. Fischer und Waaker zeigt das analoge Produkt aus p-Nitrosodimethylanilin gegen Chloroform ein eigentümliches Verhalten (a. a. O.), indem es beim Erwärmen eine rapide Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung ergibt. Es wurde früher irrtümlich angegeben, diese Zersetzung sei mit einer Kohlensäureentwicklung verbunden — es muß selbstverständlich heißen N-Entwicklung. Nun, auch das Produkt aus p-Nitrosomonäthylanilin reagiert ganz analog. Wurde dieses in trockenem und salzsäurefreiem Chloroform gelöst und kalt stehen gelassen, so schieden sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle ab, die als salzsaures p-Nitrosomonoäthylanilin erkannt wurden; erhitzte man jedoch die Chloroformlösung, so trat spontane Stickstoffentwicklung ein, die Lösung wird braun und enthält weitgehende Zersetzungsprodukte des Ausgangsmaterials.

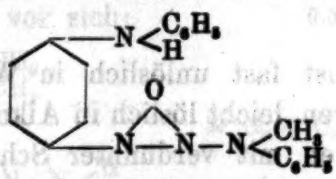
p-Nitrosomonoäthylanilin und α-Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lösung.

Bringt man die wäßrige Lösung von 3 Mol. salzsaurem p-Nitrosoäthylanilin mit 2 Mol. essigsaurem α-Methylphenylhydrazin unter Eiskühlung zusammen, so wird die anfangs bräunliche Lösung bald schön gelb und scheidet nach und nach einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag ab, der nach etwa 2stündigem Stehen und Zusatz von Eisstücken sich nicht mehr vermehrte. Die Substanz wurde aus wenig lauwarmem Alkohol in schönen, kanariengelben Nadeln vom Schmp. 97° erhalten. Beim raschen Erhitzen, z. B. auf dem Platinblech, tritt Verpuffung ein. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,1696 g gaben 31,2 ccm N bei 19° und 728 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_4O$:	Gefunden:
N 20,7	20,53 %.

Legt man dem Produkt die Konstitutionsformel



bei, so kann man es als p-Äthylaminodiazooxymethyl-

aminobenzol bezeichnen. Das Produkt ist genau so wie das früher beschriebene aus p-Nitrosodimethylanilin und α-Methylphenylhydrazin, viel beständiger als die aus nicht methyliertem Phenylhydrazin gewonnenen Körper. Chloroform ist z. B. ohne Einfluß, jedoch wird es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung zersetzt (vgl. später).

p-Nitrosomonomethylanilin und α-Methylphenylhydrazin geben in schwach essigsaurer Lösung die analoge Substanz $C_{14}H_{16}N_4O$, die genau in derselben Weise erhalten wird, wie die vorherige. Sie krystallisiert aus lauwarmem, etwas verdünntem Alkohol in gelben Prismen, die bei 98°—100° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen auf höhere Temperatur teilweise sich unzersetzt verflüchtigen. Beim Kochen mit stark verdünnter Schwefelsäure tritt Stickstoffentwicklung ein und es bildet sich neben anderen Produkten auch in nicht unbeträchtlicher Menge Monomethylanilin, das durch Siedepunkt und Überführung in das Nitrosamin identifiziert wurde.

p-Nitrosodimethylanilin und Diphenylhydrazin.

3 Mol. p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurden in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 2 Mol. α-Diphenylhydrazin, in stark verdünnter Essigsäure gelöst, vermischt. Die anfangs braune Farbe schlägt bald in Gelb um, nach kurzer Zeit beginnen sich schön gelbe Nädelchen abzuscheiden. Nach zweistündigem Stehen wurde filtriert, gut mit Wasser ausgewaschen und der Niederschlag aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen gelben Prismen schmelzen unter Zersetzung bei ca. 150°. Nach längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurden sie analysiert.

0,1721 g gaben 0,4552 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.
0,1063 g gaben 16,15 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_4O$:		Gefunden:
C	72,3	72,1 %
H	6,0	6,3 „
N	16.9	17,1 „ .

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther-Benzol; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie langsam unter N-Entwicklung zersetzt.

p-Nitrosomonomethylanilin und α-Diphenylhydrazin.

Die hierbei entstehende in schönen gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 167° krystallisierende Substanz wurde in genau derselben Weise, wie die vorhergehende gewonnen. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz teilweise unzersetzt.

0,0503 g (im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 2 Tage lang getrocknet) gaben 7,9 ccm N bei 18° und 742 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_4O$:	Gefunden:
N 17,6	17,8 %.

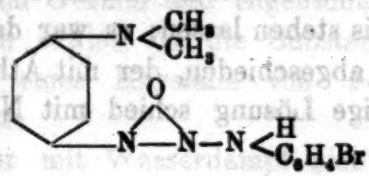
p-Nitrosodimethylanilin und p-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lösung.

Das in verdünnter Essigsäure gelöste p-Bromphenylhydrazin (2 Mol.) wurde unter guter Kühlung zu einer wäßrigen Lösung von 3 Mol. salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin langsam zugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich aus der rein gelb gewordenen Lösung schöne gelbe Nädelchen ab, die nach 2 Stunden sich nicht mehr vermehrten. Der ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet und aus wenig lauwarmem Alkohol, dem man etwas Benzol zusetzte, umkrystallisiert. Die gelben Prismen schmelzen unter Zersetzung bei 128°. Der Körper löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Holzgeist, leicht in Benzol und Äther.

0,1197 g gaben 17,6 ccm N bei 17,5° und 737 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_4OBr$:	Gefunden:
N 16,6	16,6 %.

Die Substanz zersetzt sich langsam beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter N-Entwicklung. Bei dieser Zersetzung konnte außerdem Brombenzol mit Wasserdampf abgetrieben werden, während sich in der zurückbleibenden Lösung p-Amidodimethylanilin durch die Methylenblaureaktion erkennen ließ (neben Harzen). Der Zerfall geht also teilweise nach folgendem Schema vor sich:



$= N_2 + C_6H_5Br.C_9H_{12}N_2.$

p-Nitrosodimethylanilin und α-Methylphenylhydrazin.

Wie schon 1889 gefunden[1]), bilden diese Körper ein schönes gelbes Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}N_4O$ (p-Dimethelaminodiazooxymethylaminobenzol). Damals wurde diese Substanz nur oberflächlich untersucht. Wir haben sie jetzt nochmals aufgenommen. Zunächst ist zu bemerken, daß die Substanz viel beständiger ist, als die aus p-Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin, die Einführung des Methyls anstelle des einen beweglichen Wasserstoffs ändert stark die Eigenschaften der Substanz. So wurde gefunden, daß sie nur beim spontanen Erhitzen auf dem Platinblech verpufft, während sie bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig ist. Um die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zu studieren, wurden 0,5012 g mit 20 ccm 10prozent. Schwefelsäure gekocht, hierbei ergaben sich 24,0 ccm N (18°, 743 mm), so daß ungefähr ein Viertel des Gesamtgehaltes des Ausgangsmaterials, das 20,7% N entsält, erhalten wurden, nämlich 5,38% N. Es geht also hierbei nur ein N-Atom aus dem Molekül. Die vom Stickstoff befreite Lösung wurde abgekühlt und mit Soda alkalisch gemacht; darauf mit Wasserdampf destilliert. Es ging dabei ein helles Öl über, das schon am Geruch als Monomethylanilin erkannt wurde. Zur Identifizierung wurde es fraktioniert und in das charakteristische Nitrosamin verwandelt.

Die vom Monomethylanilin befreite Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit Äther extrahiert; die dunkle ätherische Lösung schied nach dem Abdunsten beträchtliche Mengen von Harz ab, dem Wasser etwas Phenol entzog. Der Zersetzungsprozeß ist also recht kompliziert.

Das p-Dimethylaminodiazooxymethylaminobenzol wird von Mineralsäuren zersetzt, wie schon früher erwähnt. Beim Versuche nämlich, Salze desselben mit Salzsäure oder Bromwasserstoff darzustellen, wurde salzsaures bzw. bromwasserstoffsaures Nitrosodimethylanilin erhalten. Es wurde z. B. die ätherische Lösung unter Eiskühlung mit alkoholischer Salzsäure versetzt und einige Stunden lang in Eis stehen lassen; es war dann ein schön hellgelber Niederschlag abgeschieden, der mit Äther gut gewaschen wurde. Die wäßrige Lösung schied mit NH_3 die

[1]) Ber. 22, 622.

grüne Verbindung ab, die nach den Reaktionen als p-Nitrosodimethylanilin erkannt wurde. Hierauf stimmte auch der Chlorgehalt des salzsauren Salzes.

0,1570 g gaben 0,1198 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_9N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	19,0	18,8 %.

Dagegen gibt die Substanz ein beständiges Pikrat, das aus Benzol in gelben kleinen Prismen erhalten wurde (vgl. später). Das Dimethylaminodiazooxymethylaminobenzol addiert ferner leicht 1 Mol. Jodmethyl, wenn man es in trockenem Benzol löst und mit überschüssigem Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Zusatz von Äther begünstigt die Abscheidung von glänzenden gelben Blättchen, die man mit Äther wusch und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisierte, woraus zu Büscheln vereinigte Naeeln vom Schmp. 147° gewonnen wurden.

0,1529 g gaben 0,0865 g AgJ.

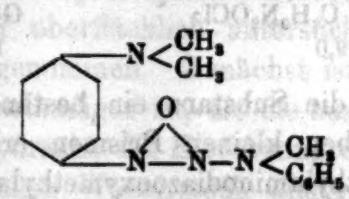
Berechnet für $C_{16}H_{21}N_4OJ$:		Gefunden:
J	30,8	31,2 %.

Reduktion des Körpers $C_{15}H_{18}N_4O$ mit Eisessig und Zinkstaub. Die Substanz wurde in Eisessig gelöst und nun unter Eiskühlung langsam mit kleinen Portionen Zinkstaub geschüttelt, bis die gelbe Lösung fast farblos geworden war, was etwa 2—2½ Stunden dauerte. Nun wurde vom Zinkstaub abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge unter Kühlen schwach alkalisch gemacht, dann sofort mit Äther extrahiert, der ein dunkles Öl aufnahm, das beim Destillieren mit Wasserdampf teilweise überging. Das so erhaltene Öl wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und bei vermindertem Druck fraktioniert. Hierbei ging bei 103° und 27 mm Druck ein hellgelbes Öl über, das sich als Monomethylanilin zu erkennen gab, während ein zweites Öl bei 17 mm Druck und 122° überging, das Fehlingsche Lösung reduzierte, und nach Geruch und Eigenschaften sich als α-Methylphenylhydrazin erwies, da die Substanz beim Abkühlen und Einimpfen eines Krystalls von α-Methylphenylhydrazin sofort erstarrte.

Der mit Wasserdampf nichtflüchtige Anteil des Reduk-

tionsgemisches wurde mit Äther extrahiert, der auf Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure ein Salz abschied, das mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die charakteristische Methylenblaureaktion gab und daher p-Aminodimethylanilin war.

Die Substanz



zerfällt also bei dieser Art der Reduktion hauptsächlich in p-Amidodimethylanilin und α-Methylphenylhydrazin, wovon ein Teil weiter in Ammoniak und Monomethylanilin zerfällt. Die Reduktion der aus Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin erhaltenen Substanz $C_{14}H_{16}N_4O$ gab, genau in derselben Weise behandelt, Anilin, Phenylhydrazin und p-Amidodimethylanilin.

Ergänzend sei hier noch erwähnt, daß der Körper $C_{14}H_{16}N_4O$ auch ein schönes Pikrat gibt, das beim Zusammenbringen der benzolischen Lösung, die sich dabei dunkelrot färbt, als ockerfarbener Niederschlag abgeschieden wurde. Der Niederschlag, der aus mikroskopischen gelben Prismen bestand, wurde mit Benzol und Äther gewaschen und dann längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1147 g gaben 0,2102 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.
0,1340 g gaben 24,0 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_7O_8$:		Gefunden:
C	49,5	49,9 %
H	3,9	4,4 „
N	20,1	20,07 „ .

Nicht minder gibt auch das Produkt $C_{13}H_{14}N_4O$ (aus Nitrosoanilin und α-Methylphenylhydrazin), das früher beschrieben wurde[1]), ein schönes Pikrat, das genau so wie das vorherige gewonnen wurde und schöne gelbe Nädelchen bildet, die sich bei ca. 114° zersetzen.

0,1266 g gaben 0,2227 g CO_2 und 0,0464 g H_2O.
0,1908 g gaben 36,2 ccm N bei 25° und 734 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_7O_8$:		Gefunden:
C	48,4	48,1 %
H	3,6	4,0 „
N	20,8	21,06 „ .

[1]) Ber. 22, 622.

Nitrosodimethylanilin und α- und β-Naphtylhydrazine.

Die hierbei in essigsaurer Lösung entstehenden Produkte sind zwar in ihrem Verhalten den entsprechenden Körpern aus Nitrosobasen und Phenylhydrazin analog, aber unbeständiger. Besonders das grünlichgelbe Produkt aus p-Nitrosodimethylanilin und α-Naphtylhydrazin ist so unbeständig, daß es sich schon auf dem Filter trotz Eiskühlung zersetzte, wobei außer Stickstoff sich Naphtalin abschied.

Das β-Naphtylhydrazinderivat ist beständiger. 3 Mol. p-Nitrosodimethylanilinhydrochlorat wurden in Eiswasser gelöst und nach und nach mit 2 Mol. β-Naphtylhydrazin, das in verdünnter Essigsäure gelöst und durch Hineinwerfen von Eisstückchen gut gekühlt war, versetzt. Es schied sich alsbald ein gelber Niederschlag ab, der sich auf Zusatz von Eis noch vermehrte; er wurde rasch abfiltriert und auf gekühltem Tonteller getrocknet. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, sowie in Äther, etwas schwerer in Alkohol. Man erhielt aus Alkohol, dem man einige Tropfen Benzol zusetzte, schöne gelbe Nädelchen, die beim raschen Erhitzen verpuffen. Sie wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,0699 g gaben 11,3 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O$:		Gefunden:
N	18,3	18,32 %.

Die Substanz, die man als p-Dimethylaminodiazooxyaminonaphtalin bezeichnen kann, zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht in Naphtalin, Stickstoff und p-Amidodimethylanilin und noch andere Produkte.

Nitrosodimethylanilin und Semicarbazid. Versetzt man p-Nitrosobasen wie Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin usw. in essigsaurer Lösung mit Semicarbazid, in Wasser gelöst, so erhält man nach langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gelbe bis grüngelbe oder braune Körper, deren einfachster die Zusammensetzung $C_7H_9N_4O_2$ (aus p-Nitrosoanilin) besitzt und daher wahrscheinlich in dieselbe Klasse von Diazooxyaminoverbindungen gehört, wie die aus p-Nitrosobasen und Phenylhydrazinen gewonnenen Körper. Das Verhalten ist jedoch anders. So sind die Semicarbazidkörper beständiger, schwerer

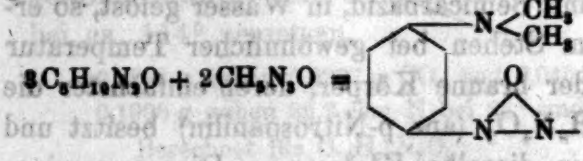
löslich, verpuffen erst bei höherer Temperatur und geben hierbei außer Stickstoff auch Stickstoffoxyde. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden sie total zersetzt unter Entwicklung von Stickstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak, außerdem trat beim Erwärmen der alkalisch gemachten Zersetzungsflüssigkeit neben dem Ammoniak auch der Geruch nach Methylaminen auf (vielleicht Dimethylamin). Die Substanzen bedürfen noch einer eingehenden Untersuchung.

3 Mol. Nitrosodimethylanilin werden in Essigsäure gelöst und nach guter Kühlung mit 2 Mol. wäßriger Semicarbazidlösung versetzt. Nach langem Stehen begann sich ein brauner Niederschlag abzuscheiden, der sich durch starkes Verdünnen mit Wasser vermehrte und nach etwa $1^1/_2$ tägiger Reaktion abfiltriert wurde. Das Rohprodukt krystallisierte aus wenig Eisessig nach und nach in schönen grüngelben, sternförmig gruppierten Nädelchen. Auch aus verdünntem Pyridin wurde die Substanz schön krystallisiert gewonnen. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, Holzgeist, Alkohol, Benzol, Äther, Nitrobenzol, leicht in Eisessig, Ameisensäure und verdünntem Pyridin. Beim Erhitzen verpufft sie erst bei ca. 181° unter Ausstoßung von gelbbraunen Dämpfen von Stickoxyden. Die Substanz wurde mehrere Stunden lang im Toluolbad getrocknet.

0,1758 g gaben 0,3120 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.
0,1132 g gaben 30,9 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}N_5O_2$:		Gefunden:
C	48,4	48,4 %
H	5,8	6,3 „
N	31,4	31,1 „

Die Bildung kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



p-Aminodimethylanilin

Zu bezeichnen wäre der Körper als p-Dimethylaminodiazoxycarbonamidamin.

p-Nitrosoanilin und Semicarbazid in essigsaurer Lösung reagieren genau in derselben Weise. Die entstehende Substanz war ein braunroter, krystallinischer Niederschlag, der gut mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Pyridin in grünlichgelben Nädelchen krystallisierte. Nach nochmaligem Krystallisieren aus Eisessig verlor sie den grünen Stich und bildete reingelbe Nädelchen, die sich beim Erhitzen über 220° zu zersetzen beginnen und beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen, wobei wiederum gelbe Stickstoffoxyddämpfe beobachtet wurden. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht in Ameisensäure, Eisessig, verdünntem Pyridin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0,1361 g gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
0,1178 g gaben 36,9 ccm N bei 15° und 730 mm.

Berechnet für $C_7H_9N_4O_2$:		Gefunden:
C	43,1	43,7 %
H	4,6	4,9 „
N	35,9	35,8 „ .

Die Substanz dürfte demnach als p-Aminodiazooxycarbonamidamin bezeichnet werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

137. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXXII. Abhandlung.

Hydrazide und Azide der Bernsteinsäure.

Von Hydraziden und Aziden der Bernsteinsäure wurden bisher Succindihydrazid[1]) und Succindiazid[2]),

$$\begin{matrix}CH_2.CO.NH.NH_2\\|\\CH_2.CO.NH.NH_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_2.CO.N_3\\|\\CH_2.CO.N_3\end{matrix},$$

beschrieben. Außer diesen neutralen Verbindungen durfte man auch die Bildung saurer Hydrazide und Azide, nämlich von Bernsteinsäuremonohydrazid und Bernsteinsäuremonoazid,

$$\begin{matrix}CH_2.CO.NH.NH_2\\|\\CH_2.CO.OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_2.CO.N_3\\|\\CH_2.CO.OH\end{matrix},$$

erwarten. Derartige saure Azide zweibasischer Säuren besaßen um so größeres Interesse, als dieselben bei der Umlagerung Aminosäuren liefern sollten. Aus Bernsteinsäuremonoazid oder Succinazidsäure konnte so β-Aminopropionsäure oder β-Alanin entstehen nach dem Schema:

$$\begin{matrix}CH_2.CO.N_3\\|\\CH_2.CO.OH\\\text{Azidsäure}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2.NH.CO.OC_2H_5\\|\\CH_2.CO.OH\\\text{Urethansäure}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CH_2.CO.OH\\\text{Aminosäure}\end{matrix}.$$

Ich habe darum schon vor einer Reihe von Jahren Herrn Muckermann veranlaßt, zunächst durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester Bernstein-

---

[1]) Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

[2]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 221 (1895).

säuremonohydrazid oder Succinhydrazidsäure darzustellen. Diese wird so in Form ihres Diammoniumsalzes erhalten:

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.OC_2H_5\\ |\\ CH_2.CO.OH\end{array} \xrightarrow[-C_2H_5OH]{+2N_2H_4} \begin{array}{l}CH_2.CO.NH.NH_2\\ |\\ CH_2.CO.ON_2H_5\end{array}.$$

Letzteres gibt mit Aldehyden einerseits das betreffende Aldazin, andererseits das entsprechende Hydrazidkondensationsprodukt, z. B. mit Benzaldehyd neben Benzaldazin Benzalsuccinhydrazidsäure,

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5\\ |\\ CH_2.CO.OH\end{array}.$$

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammoniumsalz wird außer der Hydrazidogruppe auch das salzartig gebundene Hydrazin angegriffen; man erhält so, neben Stickstoffwasserstoff, Bernsteinsäuremonazid oder Succinazidsäure,

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.N_3\\ |\\ CH_2.CO.OH\end{array}.$$

Als weiteres Produkt entsteht dabei, wie auch in anderen Fällen[1]), durch Zusammentritt der Azidsäure mit unveränderter Hydrazidsäure unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff ein sekundäres Hydrazid, die Hydrazidibernsteinsäure,

$$\begin{array}{l}NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH\\ |\\ NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH\end{array}.$$

Hydrazidibernsteinsäure zeigt das Verhalten einer zweibasischen Säure. Von ihren Salzen wurden das Ammonium- und das Silbersalz näher untersucht. Aus letzterem, das in Wasser schwer löslich ist, wurde mittels Jodäthyl Hydrazidibernsteinsäurediäthylester bereitet. Dieser gab in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat statt des zugehörigen Hydrazids unter Spaltung des Moleküls Succindihydrazid:

$$\begin{array}{l}NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5\\ |\\ NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5\end{array} \xrightarrow[-2C_2H_5OH]{+3N_2H_4} 2NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2.$$

Da Bernsteinsäuremonoäthylester nur umständlich zu bereiten ist, schien es zur Darstellung von Bernsteinsäuremono-

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 416 (1915).

hydrazid bequemer, statt von dem sauren Ester, von dem leichter zugänglichen sauren Amid, der Succinamidsäure, auszugehen. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinamidsäure nimmt je nach den Bedingungen einen verschiedenen Verlauf. In alkoholischer Lösung und in der Kälte entsteht einfach succinamidsaures Diammonium, versetzt man dagegen fein gepulverte Succinamidsäure direkt mit Hydrazinhydrat, so erhält man das isomere Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.ON_2H_5 \end{array} \xleftarrow{+N_2H_4} \begin{array}{l} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} \xrightarrow{+N_2H_4} \begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.ONH_4 \end{array}.$$

succinamidsaures Diammonium — Succinamidsäure — succinhydrazidsaures Ammonium

In letzterem Falle wird also die Amidogruppe aus ihrer Stellung durch den Hydrazinrest verdrängt und das so entstehende Ammoniak von dem anderen freien Carboxyl gebunden. Wird endlich die alkoholische Lösung von Succinamidsäure mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhitzt, so entsteht unter Ammoniakentwicklung Succindihydrazid:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} \xrightarrow[-NH_3,\ -H_2O]{+2N_2H_4} \begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array}.$$

Mit Alkalien spaltet succinhydrazidsaures Ammonium sofort Ammoniak ab. Durch Kondensation mit Benzaldehyd bzw. Benzoylchlorid wurden daraus dargestellt Benzal- bzw. Benzoylsuccinhydrazidsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array}.$$

Bei Einwirkung von salpetriger Säure liefert das Ammoniumsalz ähnlich obigem Diammoniumsalz außer Succinazidsäure Hydrazidibernsteinsäure. Als sekundäres Hydrazid läßt sich letztere aus dem Ammoniumsalz auch mittels Jod gewinnen.

Das aus der ätherischen Lösung der Succinazidsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol entstehende Urethan wurde nur in unreinem Zustande als eigentümlich riechendes Öl er-

halten. Dieses sollte bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure β-Alaninäthylesterchlorhydrat liefern:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} \xrightarrow[-CO_2]{+HCl} \begin{array}{l} CH_2.NH_2,HCl \\ | \\ CH_2.CO.OC_2H_5 \end{array}.$$

Das rohe Urethan wurde zuerst mit alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Eindunsten der klaren Lösung hinterblieb eine braune Krystallmasse. Diese wurde mit Chloroform, in dem β-Alaninäthylesterchlorhydrat spielend löslich ist, extrahiert. Der Chloroformauszug gab beim Verdunsten einen rotbraunen Sirup, der nicht zum Erstarren zu bringen war. Durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge wurde daraus in geringer Menge ein Produkt erhalten, das unscharf bei 173—175° schmolz, aber sich als verschieden erwies von dem von v. Pechmann[1]) beschriebenen Benzolsulfoderivat des β-Alanins vom Schmp. 111 bis 112°. Der in Chloroform unlösliche Anteil bestand aus einem Gemenge von Chlorammonium und einer in schönen Prismen krystallisierenden Substanz, das sich nicht trennen ließ und mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung neben Benzolsulfamid wiederum ein Produkt vom Schmp. 175° lieferte.

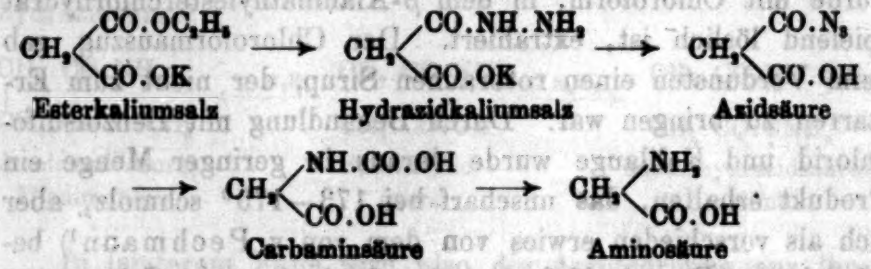
Bei weiteren Versuchen wurde das rohe Urethan mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte stehen gelassen und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand enthielt nur wenig Chlorammonium und gab mit Benzolsulfochlorid abermals obige bei 175° schmelzende Verbindung.

Zum Vergleich wurde β-Alanin nach dem Verfahren von Mulder[2]) aus Ammoniak und β-Jodpropionsäure dargestellt und unter den gleichen Bedingungen wie obiges Urethan mit gesättigter alkoholischer Salzsäure im Rohr erhitzt; dabei wurde kein Ammoniak abgespalten, und der gebildete salzsaure Äthylester gab mit Benzolsulfochlorid und Alkali sofort das erwartete Benzolsulfon-β-alanin vom Schmp. 111—112°. Die Natur des davon verschiedenen aus dem Urethan erhaltenen Körpers vom Schmp. 175° konnte bisher nicht ermittelt werden.

Wenn es somit auch zunächst nicht gelang, Bernsteinsäure mittels der Azidreaktion in β-Alanin überzuführen, so lassen

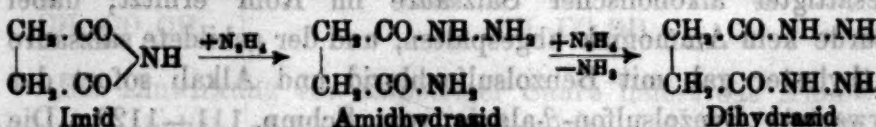
[1]) Ann. Chem. 264, 289 (1891).
[2]) Ber. 9, 1903 (1876).

sich doch, wie ich neuerdings gefunden habe, auf diesem Wege aus Malonsäure und substituierten Malonsäuren die entsprechenden α-Aminosäuren in ebenso einfacher Weise wie vorzüglicher Ausbeute gewinnen. Man geht dabei von den Esterkaliumsalzen aus und führt diese mit Hydrazinhydrat in die Hydrazidkaliumsalze über; letztere liefern mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff spontan die Chlorhydrate der Aminosäuren[1]):



Ob auch β-Aminosäuren nach diesem modifizierten Verfahren aus den zugehörigen Dicarbonsäuren leicht erhältlich sein werden, ist noch nicht sichergestellt. Über neuerdings zu diesem Zwecke eingeleitete Versuche wird später an anderer Stelle näher berichtet werden, besonders auch über den oben beschriebenen Körper vom Schm. 175°. Ferner ist das Bernsteinsäurediazid einer neuen Untersuchung unterzogen worden.

Herr Muckermann hat endlich auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinimid näher untersucht. Eine alkoholische Lösung von Succinimid liefert mit Hydrazinhydrat in der Kälte unter Öffnung des Ringes und Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin Succinamidhydrazid, während in der Wärme mit einem weiteren Mol. Hydrazin unter Ammoniakentwicklung Succindihydrazid erhalten wird:



Succinamidhydrazid gibt mit 2 Mol. Chlorwasserstoff ein unbeständiges Dihydrochlorid, das schon im Exsiccator über Kali Chlorwasserstoff verliert. Zur weiteren Charakterisierung

[1]) Curtius, Z. angew. Chem. 27, III, 613 (1914); Chem. Ztg. 38, 1121 (1914).

des Amidhydrazids wurden die Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und Benzoylchlorid, Benzal- und Benzoylsuccinamidhydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{array},$$

dargestellt.

Als zweibasische Säure konnte die Bernsteinsäure gleich obigem Amidhydrazid auch ein Esterhydrazid liefern. Bei Versuchen, dieses aus Bernsteinsäurediäthylester in gleicher Weise darzustellen, wie Oxalsäureesterhydrazid[1]), die Herr Hochschwender auf meine Veranlassung unternahm, wurde indessen merkwürdigerweise statt des erwarteten Esterhydrazids eine um 1 Mol. Alkohol ärmere Verbindung erhalten. Für diese kommen zwei Formeln in Betracht:

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \!\!>\! N.NH_2; \qquad \text{II.} \quad \begin{array}{l} CH_2.CO.NH \\ | \\ CH_2.CO.NH \end{array}.$$

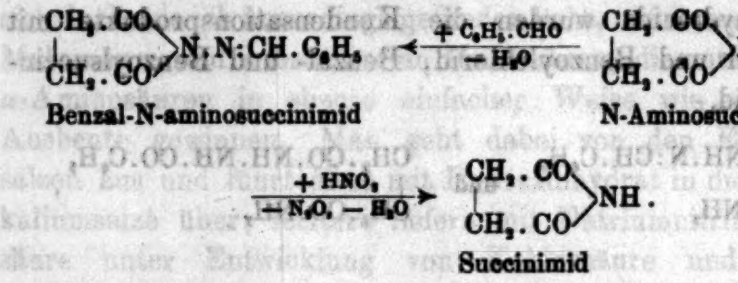
Es liegt also ein cyclisches Hydrazid vor, das sich entweder von einem fünfgliedrigen oder einem sechsgliedrigen Ring ableitet. Enthielte die Substanz nach Formel II eine Hydrazigruppe NH—NH, so sollte sie analog den cyclischen sekundären Hydraziden der Maleinsäure[2]) und Phtalsäure[3]) saure Eigenschaften besitzen. Nun liefert die Verbindung aber umgekehrt ein beständiges salzsaures Salz. Mit Benzaldehyd entsteht ferner leicht schon beim Schütteln in wäßriger Lösung ein schwer lösliches Kondensationsprodukt. Läßt man endlich auf die Lösung des salzsauren Salzes Natriumnitrit einwirken, so wird unter Abspaltung von einem Stickstoffatom Succinimid gebildet. Aus diesem Verhalten geht mit Sicherheit hervor, daß die Substanz eine freie, an Stickstoff gebundene Aminogruppe enthält und somit im Sinne von Formel I als cyclisches asymmetrisches Hydrazid der Bernsteinsäure oder als N-Aminosuccinimid zu betrachten ist:

---

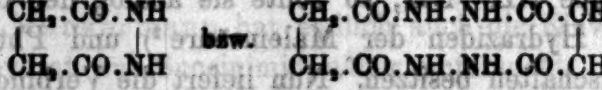
[1]) Stollé, Ber. 44, 776 (1911); Curtius, dies. Journ. [2] 91, 431 (1915).

[2]) Foersterling, dies. Journ. [2] 51, 371 (1895).

[3]) Davidis, dies. Journ. [2] 54, 66 (1896).



Mit dieser Auffassung steht auch die Bildung eines Diacetylderivates bei der Behandlung der Substanz mit Essigsäureanhydrid im Einklang. Von Quecksilberoxyd wird N-Aminosuccinimid in alkoholischer Lösung, auch beim Kochen, kaum angegriffen; dagegen tritt bei direktem Zusammenbringen der stark hygroskopischen, an der Luft rasch zerfließenden Substanz mit Quecksilberoxyd nach einiger Zeit Gasentwicklung und Rotfärbung ein. Löst man endlich die Verbindung in starker Natronlauge und säuert alsdann mit verdünnten Säuren an, so scheidet sich ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, der beim Kochen mit Säuren Hydrazinsalz abspaltet. Diese sehr hoch schmelzende Substanz wurde noch nicht näher untersucht, stellt aber vielleicht ein cyclisches sekundäres Hydrazid dar,



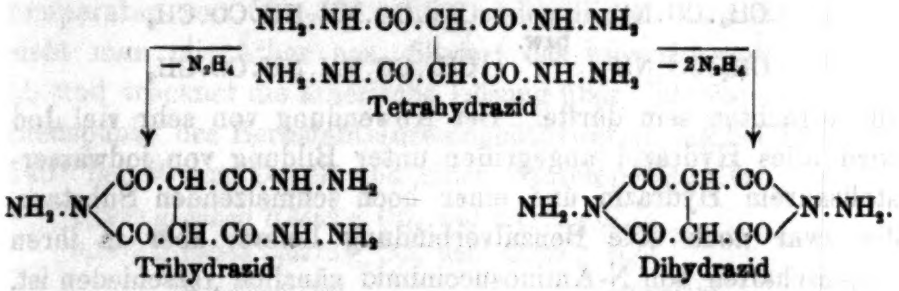
Aus dem dem Bernsteinsäureester homologen Glutarsäurediäthylester konnte mit Hydrazinhydrat weder ein Esterhydrazid noch ein obigem N-Aminosuccinimid entsprechendes cyclisches Hydrazid, sondern nur das bereits bekannte Glutarsäuredihydrazid[1]) erhalten werden.

Im Anschluß an interessante Beobachtungen über die Hydrazide der symm. Äthantetracarbonsäure hat dann Herr Thiemann im hiesigen Institut N-Aminosuccinimid noch auf anderem Wege erhalten.

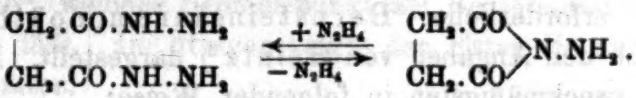
Beim Kochen mit Wasser geht das normale Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin in ein monocyclisches Trihydrazid über, während durch Ein-

[1]) Curtius u. Clemm, dies. Journ. [2] 62, 194 (1900).

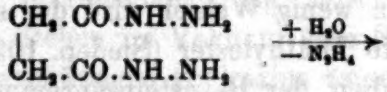
wirkung von Halogenen unter Austritt von 2 Mol. Hydrazin ein bicyclisches Dihydrazid erhalten wird:



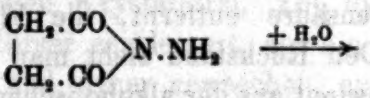
Da nun Succindihydrazid gewissermaßen die Hälfte obigen Tetrahydrazids darstellt, so konnte man auch hier ein analoges Verhalten, also die Bildung eines cyclischen Monohydrazids, des N-Aminosuccinimids, erwarten. In der Tat liefert Succindihydrazid beim Kochen der wäßrigen Lösung N-Aminosuccinimid, das hierbei in Form seiner Benzalverbindung isoliert wurde; umgekehrt addiert N-Aminosuccinimid beim Verreiben mit Hydrazinhydrat glatt 1 Mol. Hydrazin und wird so in Succindihydrazid zurückverwandelt:



Außer N-Aminosuccinimid liefert Succindihydrazid beim Kochen der wäßrigen Lösung Succinhydrazidsäure; diese entsteht wahrscheinlich unmittelbar durch partielle Verseifung,



nicht aber aus zuerst gebildetem N-Aminosuccinimid durch hydrolytische Ringsprengung,



da es nicht gelang, aus fertigem N-Aminosuccinimid auch bei längerer Einwirkung von Wasser Succinhydrazidsäure zu erhalten.

Versuche, Succindihydrazid mittels Brom oder Jod in N-Aminosuccinimid überzuführen, verliefen ohne Ergebnis. Bei schwächerer Einwirkung von Brom erhält man neben unver-

änderter Substanz einen in Wasser sehr schwer löslichen Körper, der wohl als cyclisches sekundäres Hydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH \\ | \qquad | \\ CH_2.CO.NH \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2 \end{array},$$

zu betrachten sein dürfte. Bei Anwendung von sehr viel Jod wird alles Hydrazid angegriffen unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Hydrazin und einer hoch schmelzenden Substanz, die zwar noch eine Benzalverbindung liefert, aber in ihren Eigenschaften von N-Aminosuccinimid gänzlich verschieden ist.

Experimentelles.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester, Succinamidsäure und Succinimid.

[Nach Versuchen von Ernst Muckermann.[1])]

Succin-hydrazid-saures Diammonium, $NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.ON_2H_5$.

Der erforderliche Bernsteinsäuremonoäthylester wurde nach den Angaben von Heintz[2]) dargestellt. Man verfährt am zweckmäßigsten in folgender Weise:

In einem Rundkolben mit langem Steigrohr werden 100 g Bernsteinsäureanhydrid mit 400 g frisch über Kalk destilliertem, absolutem Alkohol gekocht, bis der größte Teil desselben entwichen ist. Nach Zusatz von wenig Wasser wird der sich abscheidende zugleich gebildete Diäthylester (Siedep. 109—110° unter 20 mm Druck) abgehoben, der Bernsteinsäuremonoäthylester bleibt in Lösung. Die wäßrige Lösung des Monoesters wird mit Barytwasser neutralisiert, der Überschuß des Baryts durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit filtriert und eingedampft. Den Rückstand zieht man mehrere Male mit Alkohol aus und gewinnt aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten im Vakuum das Baryumsalz der Ätherbernsteinsäure. Dieses wird in Wasser gelöst, mit etwas weniger

---

[1]) Ernst Muckermann, „Über die Einwirkung von Hydrazin hydrat auf Bernsteinsäuremonäthylester, Succinaminsäure und Succinimid". Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

[2]) Pogg. Ann. 108, 83 (1859).

als der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und das Wasser im Vakuum bei 10—15 mm Druck und einer Badtemperatur von 50—55° völlig abdestilliert. Den Rückstand zieht man mit Äther aus, filtriert das schwefelsaure Baryum ab und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Der Siedepunkt des Bernsteinsäuremonoäthylesters lag bei 138,5 bis 140° bei 10 mm Druck und einer Badtemperatur von 160°.

0,1929 g gaben 0,3462 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.
0,1818 g gaben 0,3278 g CO_2 und 0,1136 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$ (146):	Gefunden: I.	II.
C	49,31	48,95	49,17 %
H	6,85	6,76	6,94 „

Nach einer Angabe von Heintz[1]) soll der Ester bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillierbar sein. Dieselbe konnte indessen nicht bestätigt werden, denn bei einem Versuch ging bei 248—249° unter 737 mm eine Flüssigkeit über, die zum Teil schon im Ansatzrohr des Fraktionskolbens erstarrte. Der im Destillat ausgeschiedene feste Körper schmolz gegen 115°, welcher Schmelzpunkt auf Bernsteinsäureanhydrid schließen läßt. Im übrigen zeigte der Ester die angegebenen Eigenschaften.

Zur Überführung in succinhydrazidsaures Diammonium werden 8 g Bernsteinsäuremonoäthylester in einem Erlenmeyerkölbchen mit 6 g Hydrazinhydrat versetzt, wobei unter starker Wärmeentwicklung Mischung eintritt. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins zeigen sich an der Wandung des Kölbchens einige kleine Krystalle. Die dicke Flüssigkeit erstarrt nach längerem Aufbewahren an einem kühlen Ort zu einem festen Krystallbrei. Die hygroskopische Masse wird in einem Mörser zerkleinert, auf ein kleines Filter gebracht, mit Alkohol und Äther gewaschen, auf Ton ausgestrichen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt (Schmp. 102—103°) wird am besten aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten scheidet sich dann der Körper in feinen Nadeln aus. Aus 90 prozent. Alkohol erhält man derbe, harte Krystalle. Die reine Substanz schmilzt bei 104°.

[1]) Pogg. Ann. 108, 86 (1859).

I. 0,1529 g gaben 0,1642 g CO_2 und 0,1026 g H_2O.
0,0851 g gaben 24,7 ccm N bei 15° und 761 mm.
II. 0,0998 g gaben 31,2 ccm N bei 27° und 754 mm.

	Berechnet für $C_4H_{12}O_3N_4$ (164):	Gefunden: I.	II.
C	29,27	29,28	— %
H	7,32	7,45	— „
N	34,14	34,03	34,23 „.

Succinhydrazidsaures Diammonium ist in Wasser spielend löslich, leicht in verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Versetzt man dieselbe mit Benzaldehyd, so scheidet sich ein Gemenge von Benzaldazin und der Benzalverbindung der Succinhydrazidsäure ab.

0,1997 g Salz gaben 0,2518 g Benzaldazin.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,2533 g	0,2518 g.

Bei dem Versuche, Succinhydrazidsäure statt aus dem freien Monoäthylester aus dessen leichter erhältlichem Baryumsalz durch Umsetzung mit Diammoniumsemisulfat nach der Gleichung:

$$(C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO)_2Ba + SO_4(N_2H_5)_2$$
$$= 2NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH + BaSO_4 + 2C_2H_5.OH$$

darzustellen, wurde nur Succindihydrazid erhalten.

5 g ätherbernsteinsaures Baryum wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Diammoniumsulfat, das durch genaue Neutralisation von Hydrazinsulfat mit Hydrazinhydrat bereitet war, versetzt, bis kein Baryumsulfat sich mehr abschied. Nach dem Abfiltrieren ward die Flüssigkeit vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Der schmierige Rückstand wurde auf Ton im Vakuumexsiccator möglichst getrocknet und darauf mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen, aus dem sich kleine Krystalle abschieden. Zur Reinigung wurden dieselben aus Eisessig umkrystallisiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 157°, während reines Succinhydrazid bei 167° schmilzt.[1]) Das Produkt wurde in wenig Wasser gelöst und mit Benz-

[1]) Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

aldehyd geschüttelt. Es fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 223—224° schmolz, während Benzalsuccinhydrazidsäure nach S. 88 schon bei 164° schmilzt. Auch die Analyse ergab auf Dibenzalsuccindihydrazid stimmende Zahlen.

I. 0,0847 g gaben 12,8 ccm N bei 21° und 759 mm.
II. 0,0984 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für Benzalsuccinhydrazidsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (220):	Dibenzalsuccindihydrazid $C_{18}H_{18}O_2N_4$ (322):	Gefunden: I.	II.
N	12,73	17,39 %	17,18	16,89 %.

Succin-amid-saures Diammonium, $NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.ON_2H_5$.

3 g reine Succinamidsäure vom Schmp. 157°, die nach dem von Serda und Wiedemann[1]) angegebenen Verfahren aus Succinimid dargestellt wird, werden fein gepulvert, durch schwaches Erhitzen in 95prozent. Alkohol gelöst und 1,3 g Hydrazinhydrat (1 Mol.) hinzugefügt. Aus der klaren Lösung fallen bereits nach einigen Stunden kleine Krystalle aus, die am nächsten Tage abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmilzt die Substanz bei 113°.

0,1120 g gaben 27,3 ccm N bei 18° und 764 mm.

	Berechnet für $C_4H_{11}O_3N_3$ (149):	Gefunden:
N	28,19	28,29 %.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, und ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung zeigt neutrale Reaktion und gibt mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin.

0,2083 g Substanz wurden in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Das erhaltene Benzaldazin wurde abfiltriert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,2908 g	0,2880 g.

[1]) Ber. 23, 3284 (1890).

Succin-hydrazid-saures Ammonium, $NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.ONH_4$.

5 g fein pulverisierte Succinamidsäure werden mit 4,27 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) übergossen. Das Gemisch erwärmt sich stark, und gleichzeitig macht sich deutlicher Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach kurzer Zeit ist völlige Lösung der Säure eingetreten. Einige Tage später haben sich wohlausgebildete, durchsichtige Krystalle abgesetzt, die bei ruhiger Krystallisation bis zentimeterlang und 4—5 mm dick werden. Die Krystalle werden abfiltriert, mit wenig absolutem Alkohol abgespült, dann zwischen Fließpapier getrocknet und durch mehrtägiges Liegenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure von den letzten Anteilen Hydrazinhydrat befreit. Aus der Mutterlauge erhält man nach längerem Stehen noch geringe Mengen derselben Substanz. Auch durch nur geringe Verunreinigungen der angewandten Succinamidsäure und des Hydrazinhydrats wird die Ausbeute an succinhydrazidsaurem Ammonium stark beeinträchtigt, unter Umständen sogar die Bildung ganz verhindert.

Zur Analyse wurde das fein gepulverte Salz im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1308 g gaben 0,1558 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.
0,0988 g gaben 25,5 ccm N bei 27° und 748 mm.
II. 0,0970 g gaben 24,9 ccm N bei 26° und 749 mm.

	Berechnet für $C_4H_{11}O_3N_3$ (149):	Gefunden: I.	II.
C	32,21	32,38	— %
H	7,38	7,15	— „
N	28,19	28,03	28,06 „.

Succinhydrazidsaures Ammonium schmilzt bei 122—123°. Die derben Krystalle verwittern leicht an der Luft; im Exsiccator über Schwefelsäure oder in gut verschlossenem Gefäß kann man sie lange unverändert aufbewahren. Das Salz löst sich spielend in kaltem Wasser, aber nur wenig in heißem verdünntem Alkohol; in allen anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Sie bleibt mit Silbernitrat klar, selbst auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak; bei gelindem Erhitzen jedoch trübt sich die Mischung, wird

braun und zersetzt sich unter Abscheidung eines schönen Silberspiegels.

Kocht man die wäßrige Lösung des Salzes kurz auf, so bleibt es unverändert; auf Zusatz von Benzaldehyd entsteht reine Benzalsuccinhydrazidsäure vom Schmp. 164°. Bei längerem Kochen mit verdünntem Alkohol wird jedoch Hydrazin abgespalten, das als Benzaldazin (Schmp. 93°) nachgewiesen wurde.

Beim Versetzen einer kleinen Probe des Salzes mit Kalilauge tritt bald, zumal nach gelindem Erwärmen, deutlicher Geruch nach Ammoniak auf.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Ammoniak wurde das Salz in Wasser gelöst und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure so lange Benzaldehyd unter Umschütteln zugefügt, bis keine Fällung von Benzalsuccinhydrazidsäure mehr bemerkbar war. Letztere wurde abfiltriert, das Filtrat durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von Benzaldehyd befreit, und der Äther aus der Flüssigkeit durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Die so erhaltene Lösung von schwefelsaurem Ammonium wurde mit Natronlauge übersättigt, das frei werdende Ammoniak in überschüssige Normalsalzsäure abdestilliert und der Säureüberschuß mit Normalkalilauge zurücktitriert.

0,9661 g verbrauchten 6,4 ccm n-HCl.

	Berechnet:	Gefunden:
NH_3	0,1103 g	0,1088 g.

Benzal-succin-hydrazid-säure, $C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$.

I. Aus succinhydrazidsaurem Diammonium.

Man löst einen Teil Diammoniumsalz in 15—20 Teilen Wasser und fügt etwa zwei Teile Benzaldehyd zu. Nach kräftigem Schütteln scheidet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen der Mischung zum Teil in Lösung geht; gelbes Benzaldazin bleibt ungelöst und wird heiß abfiltriert. Sobald das Filtrat erkaltet ist, fügt man nochmals wenig Benzaldehyd zu und filtriert nach abermaligem Umschütteln und Aufkochen, um auf diese Weise das Benzaldazin möglichst vollständig zu entfernen. Aus dem heißen Filtrat von Benzaldazin scheidet sich Benzalsuccinhydrazidsäure als weiße, voluminöse Masse ab, die nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther von den letzten Spuren Benzaldazin befreit

wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 158°. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser wird die Substanz in Form zarter, weißer Blättchen vom Schmp. 164° rein erhalten.

I. 0,0983 g gaben 0,2160 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.
0,060 g gaben 6,5 ccm N bei 13° und 758 mm.
II. 0,070 g gaben 8,2 ccm N bei 21° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (220):	Gefunden: I.	II.
C	60,00	59,93	— %
H	5,45	5,44	— „
N	12,73	12,77	13,01 „.

Man kann das zunächst erhaltene Gemenge von Benzaldazin und obiger Benzalverbindung auch unmittelbar mit Äther trennen, in welchem letztere nur wenig löslich ist.

II. Aus succinhydrazidsaurem Ammonium.

1 g Ammoniumsalz wird in 20 ccm Wasser gelöst und 1 g Benzaldehyd hinzugefügt. Auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure fällt nach kräftigem Schütteln das Kondensationsprodukt als gelblich weiße, voluminöse Masse aus. Die Verbindung wird abgesaugt und zur Entfernung von Spuren Benzaldazin mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält so ein rein weißes Pulver vom Schmp. 164°.

I. 0,1284 g gaben 0,2834 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.
0,0972 g gaben 11,7 ccm N bei 29° und 750 mm.
II. 0,0961 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (220):	Gefunden: I.	II.
C	60,00	60,19	— %
H	5,45	5,33	— „
N	12,73	12,96	12,84 „.

Benzalsuccinhydrazidsäure ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ebenso in heißem Alkohol; in Äther ist die Verbindung schwer löslich. Aus letzterem krystallisiert sie in feinen Nadeln. Aus absolutem Alkohol erhält man weiße, glänzende Blättchen.

Bei längerem Erhitzen mit Alkohol wird die Benzalverbindung in Benzaldazin und Bernsteinsäure gespalten. 5 g wurden mit verdünntem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, und alsdann die Lösung heiß filtriert. Nach

dem Erkalten schieden sich gelbe, feine Kryställchen ab, die nach dem Absaugen völlig löslich in Äther waren und nach dem Verdunsten des letzteren 0,2 g Benzaldazin vom Schmp. 93° hinterließen. Das Filtrat wurde eingedampft, und der Rückstand, eine zähe, gelbe Krystallmasse, aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Krystalle waren offenbar Bernsteinsäure; ihr Schmp. lag bei 185°.

Durch konzentrierte Säuren wird Benzalsuccinhydrazidsäure unter Zersetzung gelöst; auch beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird sie in ihre Komponenten, Benzaldehyd, Hydrazin und Bernsteinsäure, zerlegt.

o-Oxybenzal-succin-hydrazid-säure, $HO.C_6H_4.CH{:}N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$.

Wird durch Schütteln und gelindes Erwärmen der wäßrigen Lösung von succinhydrazidsaurem Diammonium mit Salicylaldehyd als gelber, flockiger Niederschlag zusammen mit o-Oxybenzaldazin erhalten und geht beim Kochen in Lösung.

Das ungelöst bleibende o-Oxybenzaldazin wird abfiltriert und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Nadeln, die bei 211° [1]) schmelzen.

0,0538 g gaben 5,4 ccm N bei 12° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240):		Gefunden:
N	11,67	11,97 %.

Aus dem heißen, wäßrigen Filtrat vom Salazin fällt nach dem Erkalten ein weißer, flockiger Niederschlag von o-Oxybenzalsuccinhydrazidsäure aus, der nach dem Abfiltrieren aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 193°. Die Substanz ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in siedendem, wenig in Alkohol und Äther.

0,1182 g gaben 0,2436 g CO_2 und 0,056 g H_2O.
0,0704 g gaben 7,3 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (236):		Gefunden:
C	55,93	56,20 %
H	5,08	5,26 „
N	11,87	12,05 „ .

[1]) Curtius u. Melsbach, dies. Journ. [2] 81, 546 (1910).

m-Nitrobenzal-succin-hydrazid-säure, $NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$.

Versetzt man die wäßrige Lösung des succinhydrazidsauren Diammoniums mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd, so fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Durch Kochen der Mischung geht das Kondensationsprodukt der Succinhydrazidsäure in Lösung, das nebenbei gebildete m-Nitrobenzaldazin bleibt ungelöst und wird abfiltriert. Letzteres schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 192°.[1])

0,0785 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_4$ (298):		Gefunden:
N	18,78	18,91 %.

Die aus dem Filtrat beim Erkalten abgeschiedene hellgelbe m-Nitrobenzalsuccinhydrazidsäure wird mit Alkohol und Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 207°. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol.

0,060 g gaben 7,8 ccm N bei 11° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N_3$ (265):		Gefunden:
N	15,85	15,42 %.

Aceton-succin-hydrazid-säure, $(CH_3)_2C:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$.

Succinhydrazidsaures Diammonium wurde in siedendem Aceton gelöst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung fiel ein fein krystallines Pulver aus vom Schmp. 145°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmolz der Körper bei 161°. Das Produkt war nicht rein.

0,0664 g gaben 10,6 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_{12}O_3N_2$ (172):		Gefunden:
N	16,28	18,03 %.

Benzoyl-succin-hydrazid-säure, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$.

Eine wäßrige Lösung von 2 g rohem succinhydrazidsaurem Ammonium wird mit 2 g Benzoylchlorid versetzt und unter

[1]) Curtius u. Lublin, Ber. 33, 2462 (1900).

Zusatz von Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion kräftig geschüttelt. Dabei fällt wenig einer schmierigen Masse aus, die sich zu kleinen Kügelchen zusammenballt. Diese werden nach dem Abfiltrieren auf Ton getrocknet; der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 195°. Durch Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol werden weiße, filzige Nädelchen gewonnen vom Schmp. 234°. Die alkoholische Lösung gibt mit Wasser eine schwammige Fällung. Diese Substanz ist Dibenzoylhydrazin.[1])

0,0650 g gaben 6,9 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240):		Gefunden:
N	11,66	11,85 %.

Die filtrierte alkalische Flüssigkeit enthält Ammoniak, das durch einen Luftstrom in eine mit Wasser gefüllte Waschflasche übergetrieben und darin mit Nesslers Reagens nachgewiesen wurde.

Hierauf wird die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich Benzoylsuccinhydrazidsäure als weißer Niederschlag ab. Um etwas noch vorhandene Benzoesäure zu entfernen, wird das abgesaugte und wohl getrocknete Produkt mit Äther wiederholt ausgezogen und dann aus wenig heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 175°. Unter dem Mikroskop erkennt man säulenförmige, rissige Krystalle. Diese sind nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Natronlauge.

0,1658 g gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.
0,1035 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 752 mm

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (236):		Gefunden:
C	55,93	55,96 %
H	5,08	4,91 „
N	11,87	11,92 „ .

Succin-azid-säure, $N_3.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$.

I. Aus dem Diammoniumsalz der Succinhydrazidsäure.

3 g Diammoniumsalz werden in etwa 15 ccm Wasser gelöst und 1,5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugesetzt; die Flüssigkeit wird mit Äther überschichtet und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt. Unter

[1]) Curtius, Ber. 23, 3029 (1890).

fortwährendem Umschwenken läßt man langsam die berechnete Menge Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt und ebenfalls abgekühlt ist, zutropfen. Sofort tritt stümische Gasentwicklung auf; gleichzeitig macht sich der unerträgliche Geruch des Stickstoffwasserstoffs bemerkbar. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wird die ätherische Lösung des Azids von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Azids wird durch ein trockenes Doppelfilter filtriert. Beim Verdunsten hinterblieben nur Spuren einer farblosen Substanz, die nicht mehr lebhaft verpufft.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit scheidet sich ein weißer, voluminöser Körper in geringer Menge aus, der nach dem Umkrystallisieren bei 212° schmolz und sich als die später S. 96 näher beschriebene Hydrazidibernsteinsäure erwies.

II. Aus dem Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure.

10 g Ammoniumsalz werden in wenig Wasser gelöst, 5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugegeben, die Flüssigkeit mit Äther überschichtet und wie bei I. unter starker Kühlung die berechnete Menge Schwefelsäure langsam unter Umschwenken zufließen gelassen. Die Temperatur ist dabei stets unter Null Grad zu halten. Nach Zusatz eines jeden Tropfens Säure tritt lebhafte Gasentwicklung auf. Man läßt $^1/_4$ Stunde lang in Eiswasser stehen, gießt dann den Äther ab und zieht noch einige Male mit frischem Äther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein zuvor getrocknetes Doppelfilter abfiltriert und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand von Succinazidsäure verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Erwärmt man eine Probe gelinde mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag von Stickstoffsilber.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit fällt auch hier Hydrazidibernsteinsäure voluminös aus.

2,0074 g Ammoniumsalz gaben, ebenso behandelt, 0,2844 g festes Azid. Dieses wurde in Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, die freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure mit Wasserdampf übergetrieben und mit Natronlauge von bekanntem Gehalt titriert.

	Berechnet:	Gefunden:
N_3H	0,0855 g	0,1313 g.

Mit der Stickstoffwasserstoffsäure ist also wahrscheinlich auch Bernsteinsäure übergegangen.

Urethan aus Succinazidsäure und Äthylalkohol, $C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CH_2.CO.OH$?.

Die sorgfältig getrocknete ätherische Lösung des Azids wird mit etwa 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und im Wasserbad am Rückflußkühler allmählich erwärmt. Schon bei gelindem Erhitzen entwickelt sich lebhaft Gas. Dieses enthält Spuren von Kohlensäure, wie mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Nach mehrstündigem Kochen ist die Gasentwicklung beendet. Man destilliert den Äther auf dem Wasserbade ab und läßt, da bei weiterem Erhitzen beträchtliche Mengen Urethan mit den Alkoholdämpfen übergehen, im Vakuum verdunsten. Der Rückstand bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl von aromatischem Geruch. Dieses ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich sofort Kohlensäure.

Die Ausbeute ist sehr gering; aus 10 g succinhydrazidsaurem Ammonium erhält man durchschnittlich nur 0,75 g Urethan. Verarbeitet wurden in dieser Weise ca. 75 g Ammoniumsalz. Geht man statt von dem Ammonium- von dem Diammoniumsalz aus, so ist die Ausbeute noch viel schlechter. Aus 8—10 g wurden höchstens 0,25 g Urethan erhalten.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure. 0,75 g Urethan (aus 10 g succinhydrazidsaurem Ammonium) wurden in salzsäuregesättigtem Alkohol aufgelöst und im Rohr 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Drei weitere Portionen wurden in derselben Weise behandelt. Beim Öffnen der Röhren entwich mit großer Gewalt Kohlensäure. Der Bombeninhalt bestand aus zwei Schichten; die obere, etwas gelb gefärbte enthielt Chloräthyl und war nach kurzer Zeit verdunstet. Die untere Flüssigkeit, die salzsauren β-Aminopropionsäureäthylester enthalten sollte, wurde im Vakuum über Kali verdunstet. Anfangs schieden sich lange Krystalle ab, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Sie erwiesen sich als Chlorammonium, das mit geringen Mengen organischer Substanz

vermengt war; beim Erhitzen einer Probe im Glührörchen sublimierte die Substanz größtenteils unzersetzt unter Hinterlassung von wenig kohligem Rückstand.

Die Mutterlauge gab beim Verdunsten eine braune, krystallinische Masse. Da zum Vergleich auf anderem Wege[1]) dargestellter salzsaurer β-Aminopropionsäureäthylester spielend in Chloroform löslich war, wurde der Rückstand zweimal mit diesem Lösungsmittel ausgezogen.

Das rotbraune Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeengt, und der Rest des Chloroforms im Vakuum verdunstet. Der Rückstand, ein dicker, rotbrauner Sirup, war selbst durch längeres Stehenlassen in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Der Sirup wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, Benzolsulfochlorid zugefügt und unter Erwärmen auf 40—50° geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert und, als sich nichts festes abschied, mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten hinterließ letzterer wenig eines festen Körpers. Im Kapillarrohr erhitzt, begann derselbe bei 145° zu erweichen und schmolz gegen 173—175°. Wegen der erhaltenen geringen Menge konnte das Produkt leider nicht umkrystallisiert und analysiert werden.

Die durch zweimaliges Ausziehen mit Chloroform erhaltene weiße Krystallmasse (0,5 g) erwies sich bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge zweier Körper; die Hauptmenge bestand aus Chlorammonium mit seinen charakteristischen Krystallformen, andererseits waren lange, breite, optisch anisotrope Prismen zu erkennen. Auf dem Objektträger schoß aus der wäßrigen Lösung zunächst der letztere Körper in langen, spießigen Krystallen an, die sich in Kreuzform übereinanderlegten, dann erst das Chlorammonium. Eine Trennung war nicht möglich. Ein kleiner Teil wurde in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag war **Ammoniumplatinchlorid.**

0,0975 g gaben geglüht 0,0414 g Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$ (444):		Gefunden:
Pt	43,92	42,46 %.

[1]) Lengfeld u. Stieglitz, Am. Chem. Journ. 15, 509 (1893).

Der Rest der obigen Krystallmasse wurde in konzentrierter, wäßriger Lösung mit Kalilauge und Benzolsulfochlorid versetzt. Schon aus der alkalischen Flüssigkeit fiel beim Schütteln ein weißer, schwammiger Körper aus, der sich zu kleinen Klumpen zusammenballte. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton wurde die Substanz aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schönen, weißen Nadeln schmolzen bei 156° und erwiesen sich als Benzolsulfamid.

0,0504 g gaben 4,2 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2NS$ (157):		Gefunden:
N	8,92	9,50 %.

Das alkalische Filtrat von Benzolsulfamid wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrere Male ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein weißer Körper, der wegen seiner geringen Menge nicht umkrystallisiert werden konnte. Das Rohprodukt schmolz unscharf gegen 170°, war also vermutlich mit der aus dem Rückstande des Chloroformauszuges erhaltenen Substanz identisch.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Urethan in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Urethan (aus 15 g succinhydrazidsaurem Ammonium) wurde in Alkohol gelöst und unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Verdunsten der Lösung im Fraktionierkolben unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand, der kaum nachweisbare Mengen Chlorammonium enthielt, unmittelbar mit Benzolsulfochlorid, wie angegeben, behandelt. Auch hier wurden nur geringe Mengen eines Körpers erhalten, der in rohem Zustand gegen 175° schmolz. In dem Hals des Fraktionierkolbens hatte sich eine äußerst dünne Schicht blättriger Krystalle abgesetzt, die nach dem Aufnehmen mit Alkohol ebenfalls mit Benzolsulfochlorid behandelt wurden, aber ein bereits gegen 80° schmelzendes Produkt lieferten. Auch dieses konnte wegen der erhaltenen minimalen Menge nicht genauer untersucht werden.

Zum Vergleich wurde β-Alanin nach dem Verfahren von Mulder[1]) aus Ammoniak und β-Jodpropionsäure dargestellt

[1]) Ber. 9, 1903 (1876).

und in gleicher Weise wie obiges Urethan mit alkoholischer Salzsäure im Rohr erhitzt. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb salzsaurer β-Alaninäthylester vom Schmp. 55—56°; Lengfeld und Stieglitz[1]) fanden 65,5°, Weidel und Roithner[2]) 69—71°. Durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Alkali wurde daraus Benzolsulfo-β-alanin erhalten, das in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Pechmann[3]) bei 111—112° schmolz.

Hydrazi-dibernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH \\ | \\ NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OH \end{array}$$

Scheidet sich, wie Seite 92 beschrieben, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammonium- oder Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure aus der wäßrigen Flüssigkeit als weißes, voluminöses Pulver aus, das, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, bei 205° schmilzt. Aus 10 g Ammoniumsalz werden etwa 4 g Säure erhalten. In kaltem Wasser ist das Rohprodukt wenig löslich, leicht in heißem, unlöslich in Alkohol und Äther. Zur Reinigung wird es aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen, glänzenden Blättchen schmelzen bei 212° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,1778 g gaben 0,2699 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.
0,1254 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}O_6N_2$ (232):		Gefunden:
C	41,38	41,40 %
H	5,17	5,24 „
N	12,07	12,40 „ .

Hydrazidibernsteinsäure löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung. Auch von kalter konzentrierter Salzsäure wird die Substanz nahezu völlig gelöst. Beim Erhitzen der salzsauren Lösung wird Hydrazinsalz abgespalten.

Etwa 0,5 g wurden mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 110—120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar. Aus der hellgelben Flüssigkeit waren kleine, derbe Krystalle ausgefallen. Diese wurden abfiltriert; der Schmelzpunkt lag bei 195—196°. Eine Probe gab,

[1]) Am. Chem. Journ. 15, 509 (1893).
[2]) Mon. 17, 179 (1896). [3]) Ann. Chem. 264, 289 (1891).

in Wasser gelöst, mit Benzaldehyd Benzaldazin, das nach dem Umkrystallisieren bei 93° schmolz. Danach waren die Krystalle offenbar Hydrazinbichlorid.

Außer auf obigem Wege wird Hydrazidibernsteinsäure aus succinhydrazidsaurem Ammonium auch mittels Jod erhalten.

Man löst 3 g Ammoniumsalz in wenig Wasser und setzt eine Lösung von 2,55 g Jod in absolutem Alkohol in kleinen Portionen zu. Unter heftiger Stickstoffentwicklung nimmt die Mischung eine hellbraune Färbung an, die aber nach kurzer Zeit, zumal nach gelindem Erwärmen, verschwindet. Beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt eine körnig krystalline Masse, die im Schmelzröhrchen bei 185° braun wird und bei 203° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser erhält man eine Hydrazidibernsteinsäure vom Schmp. 212°.

0,0989 g gaben 10,5 ccm N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_6N_2$ (232):		Gefunden:
N	12,07	12,27 %.

Die wäßrige Mutterlauge liefert beim Einengen eine zweite Krystallisation. Diese wird aber schon bei 180° gelb und schmilzt bei 192° und ist durch jodwasserstoffsaures Hydrazin verunreinigt.

Ammoniumsalz. Scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung der Säure in Ammoniak im Exsiccator über Schwefelsäure in radialstrahlig angeordneten, zierlichen Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz. Fällt auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat zu der konzentrierten Lösung des Ammonsalzes als weißes, amorphes Pulver aus und wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther zuerst im Exsiccator über Schwefelsäure und dann bei 70° völlig getrocknet; dabei färbt sich das Salz leicht bräunlich.

I. 0,2217 g gaben geglüht 0,1049 g Ag.
II. 0,2087 g gaben geglüht 0,0988 g Ag.

Berechnet für $C_8H_{10}O_6N_2Ag_2 + {}^1/_2H_2O$ (455):		Gefunden: I.	II.
Ag	47,47	47,32	47,34 %.

Hydrazi-dibernsteinsäure-diäthylester,

$$\begin{matrix} NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

5 g des getrockneten Silbersalzes werden mit etwa 10 g Jodäthyl und 20—30 g absolutem Äther mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und der Rückstand dreimal mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Eindampfen der Filtrate vom Jodsilber auf dem Wasserbade erhält man eine weiße Masse vom Schmp. 125°. Diese liefert, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, den reinen Ester, der bei 127—128° schmilzt.

0,0861 g gaben 0,1575 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.
0,0896 g gaben 7,6 ccm N bei 15° und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6N_2$ (288):		Gefunden:
C	50,00	49,89 %
H	6,94	9,75 „
N	9,73	9,88 „ .

Hydrazidibernsteinsäurediäthylester ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heißem Alkohol. In Äther ist der Ester wenig löslich und krystallisiert daraus in feinen Nadeln.

Umwandlung in Succindihydrazid. Versetzt man die alkoholische Lösung von 5 g obigen Esters (1 Mol.) mit 1,7 g Hydrazinhydrat (2 Mol.), so tritt sofort eine milchige Trübung auf. Nach mehreren Stunden scheiden sich kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther zeigt das Rohprodukt den Schmp. 166°. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte die Substanz in weißen, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 167° und erwies sich auch durch ihre übrigen Eigenschaften sowie durch die Analyse als Succindihydrazid.[1])

0,0950 g gaben 0,1152 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
0,1049 g gaben 34,2 ccm N bei 12° und 751 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$ (146):		Gefunden:
C	32,88	33,07 %
H	6,85	6,78 „
N	38,36	38,24 „ .

Zur weiteren Charakterisierung wurde das so gewonnene Succindihydrazid noch in das salzsaure Salz und in die Dibenzalverbindung übergeführt; ersteres schmolz, wie angegeben, bei 203° unter Gasentwicklung, letztere, deren Schmelzpunkt bisher noch nicht bestimmt worden war, bei 224°.

[1]) Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

Succin-amid-hydrazid, $NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Kocht man 5 g Succinimid mit 4,3 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) längere Zeit in alkoholischer Lösung, so entwickelt sich Ammoniak. Die beim Erkalten ausfallende Substanz zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung des Succindihydrazids.

0,1105 g gaben 38 ccm N bei 25° und 753 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$ (146):		Gefunden:
N	38,36	38,00 %.

Werden dagegen 10 g fein gepulvertes Succinimid in etwa 40 ccm absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln gelöst und mit 4,3 g Hydrazinhydrat (1 Mol.), ohne zu erwärmen, versetzt, so fallen bereits nach einigen Stunden aus der klaren Flüssigkeit kleine Krystalle aus, die am nächsten Tage den ganzen Kolbeninhalt als leichte Masse durchsetzen. Letztere wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol erhält man feine Nadeln, die bei 138° zusammensintern und bei 145° unter Gasentwicklung schmelzen. Diese erwiesen sich als Succinamidhydrazid.

0,2507 g gaben 0,3378 g CO_2 und 0,1528 g H_2O.
0,2122 g gaben 60,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_2N_2$ (131):		Gefunden:
C	36,64	36,75 %
H	6,87	6,77 „
N	32,06	32,19 „ .

Succinamidhydrazid ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, wenig löslich in Äther oder Benzol. Bei mehrstündigem Kochen mit starker Schwefelsäure zerfällt die Substanz in Bernsteinsäure, Ammoniumsulfat und Hydrazinsulfat.

0,3786 g wurden in wenig Wasser gelöst, konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, und die Mischung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde so lange mit Benzaldehyd geschüttelt, als sich noch Benzaldazin bildete. Letzteres wurde abfiltriert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,6012 g	0,6001 g.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 1,9712 g in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure mehrere Stunden lang gekocht. Die er-

kaltete Flüssigkeit wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, das Filtrat vom Benzaldazin durch Ausziehen mit Äther vom überschüssigen Benzaldehyd befreit, durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak in eine Vorlage mit überschüssiger Normal-Salzsäure übergetrieben und der Inhalt der Vorlage mit Normal-Kalilauge zurücktitriert. Verbraucht wurden 14,6 ccm Normal-Salzsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
NH_3	0,2558 g	0,2482 g.

Salzsaures Succinamidhydrazid. Scheidet sich aus der kaltgesättigten, wäßrigen Lösung des Amidhydrazids auf Zusatz von konzentrierter alkoholischer Salzsäure als dicker, weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Salz enthält 2 Mol. HCl.

0,1605 g gaben 28,7 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,1943 g gaben 0,2714 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_8O_2N_2$, 2 HCl (204):		Gefunden:
N	20,58	20,53 %
Cl	34,80	34,55 „ .

Schmp. 115—116° unter heftigem Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in heißem, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Im Exsiccator über Kali verliert die Verbindung schon nach kurzer Zeit Salzsäure, wie durch Bestimmungen des Chlorgehaltes nachgewiesen wurde.

Benzal-succin-amid-hydrazid, $C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Succinamidhydrazid wird in Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Nach gelindem Erwärmen fällt das Kondensationsprodukt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther wird die Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 194°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

I. 0,2011 g gaben 0,4442 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.
0,1450 g gaben 24,9 ccm N bei 18° und 748 mm.
II. 0,1879 g gaben 0,4137 g CO_2 und 0,0980 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219):	Gefunden: I.	II.
C	60,27	60,24	60,05 %
H	5,94	5,86	5,79 „
N	19,18	19,52	— „ .

Benzoyl-succin-amid-hydrazid, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Fällt aus der wäßrigen Lösung von Succinamidhydrazid auf Zusatz der berechneten Menge Benzoylchlorid und einiger Tropfen Natronlauge in weißen Klumpen aus. Das Rohprodukt schmilzt nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton bei 162°. Aus absolutem Alkohol krystallisiert die Verbindung in glänzenden Blättchen, die bei 192° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Alkohol in der Wärme löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich sind.

0,1276 g gaben 0,2626 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.
0,1194 g gaben 19 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (235):		Gefunden:
C	56,17	56,13 %
H	5,53	5,86 „
N	17,87	18,19 „ .

Äthyl-schwefelsaures Diammonium, $C_2H_5O.SO_2.ON_2H_5$.

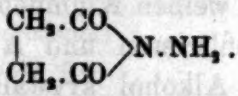
50 g Alkohol wurden mit 32,6 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die heiße Flüssigkeit noch $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden Eisstücke eingetragen, mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Die unlöslichen Baryumsalze wurden durch ein doppeltes Filter abfiltriert und das Filtrat so lange mit Diammoniumsemisulfatlösung versetzt, bis kein Baryumsulfat mehr ausfiel. Nach langsamem Eindampfen des alkalischen Filtrates auf dem Wasserbade blieb ein dicker Sirup zurück, der stark alkalisch reagierte. Dieser war nach 3 Tagen erstarrt und die Schale von langen, farblosen, stark hygroskopischen Nadeln von äthylschwefelsaurem Diammonium durchsetzt. Das Salz schmolz bei 51°. Die wäßrige Lösung gab mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin.

0,5006 g gaben 0,6394 g Benzaldazin; berechnet 0,6591 g.
0,5035 g gaben 0,6445 g Benzaldazin; berechnet 0,6628 g.

II. N-Aminosuccinimid.

[Nach Versuchen von **Karl Hochschwender** und **Hermann Thiemann.**[1]]

N-Amino-succin-imid,



60 g Bernsteinsäurediäthylester werden mit 90 ccm absolutem Alkohol und 9 g Hydrazinhydrat im Rohr 4 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Die ausgeschiedene blättrige, weiße Masse (8—9 g) wird abgesaugt; diese erwies sich als Succindihydrazid vom Schmp. 167°. Das Filtrat wird im Vakuum bei 40° abdestilliert, und der Rückstand, der sich gegen Ende rosarot färbt, mit Äther versetzt. Dabei fällt N-Aminosuccinimid als schwerflüssige, an den Glaswänden haftende Masse aus. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab, nimmt das Produkt mit Chloroform auf und fügt in einem Kölbchen die doppelte Menge Ligroin hinzu. Dabei entsteht wiederum eine zähe Fällung, die aber nach dem Abgießen des Chloroform-Ligroin-Gemisches und mehrtägigen Aufbewahren im Vakuum fest wird. Die erstarrte Substanz ist äußerst hygroskopisch und zerfließt rasch an der Luft. Sie wurde darum nicht als solche, sondern in Form ihrer beständigen, gut krystallisierenden Benzalverbindung analysiert.

N-Aminosuccinimid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform. Auch nach längerem Kochen der wäßrigen Lösung entsteht auf Zusatz von Benzaldehyd nur die später beschriebene Benzalverbindung vom Schmp. 172—173°. Löst man dagegen N-Aminosuccinimid in starker Natronlauge (1 : 4), so erhält man beim nachherigen Ansäuern einen amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der bei 255° schmilzt und beim Kochen mit Schwefelsäure Hydrazinsalz abspaltet. Eine wahrscheinlich damit identische Verbindung wird auch beim Erhitzen der Substanz erhalten; die Schmelze entwickelt bei 125° schwach Gas und wird bei 160—170° fest, das Produkt ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 258° und

[1]) Hermann Thiemann, „Über die Hydrazide der s-Äthantetracarbonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von Rössler & Herbert.

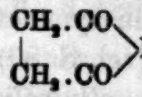
spaltet mit Säuren gleichfalls Hydrazinsalz ab. Vielleicht stellt dieser hochschmelzende Körper ein symmetrisches, sekundäres Hydrazid der Bernsteinsäure dar (vgl. S. 80). Von Quecksilberoxyd wird N-Aminosuccinimid in alkoholischer Lösung auch bei mehrstündigem Kochen so gut wie gar nicht angegriffen; gibt man dagegen auf einem Uhrglase zu der Substanz selbst Quecksilberoxyd hinzu, so tritt nach einiger Zeit Gasentwicklung und Rotfärbung ein.

Salzsaures Salz. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung von N-Aminosuccinimid auf Zusatz der doppelten Menge ätherischer Salzsäure als krystallinischer Niederschlag ab. Das Salz zersetzt sich bei 150° unter Aufblähen und färbt sich gegen 250° gelb, gibt aber bei 280° noch keine klare Schmelze. Mit Benzaldehyd entsteht die gleiche Benzalverbindung vom Schmp. 172°, wie aus der ursprünglichen Substanz.

Umwandlung in Succinimid. 4 g obigen salzsauren Salzes werden in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis eine wäßrige Lösung von 2 g Natriumnitrit allmählich hinzugefügt. Dabei tritt sofort starke Gasentwicklung ein. Die klare Flüssigkeit wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgezogen, wobei das gebildete Chlornatrium ungelöst bleibt. Aus dem alkoholischen Filtrat scheidet sich beim Einengen Succinimid teils als weißes Pulver, teils in Form breiter Nadeln aus. Das Rohprodukt schmolz bei 120—121°; seine Menge betrug 1,2 g. Durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 123°. Nach den Angaben der Literatur schmilzt reines Succinimid bei 125—126°. Mit Natronlauge entwickelte die Substanz Ammoniak.

Umwandlung in Succindihydrazid. Dickflüssiges N-Aminosuccinimid wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat unter Eiskühlung angerieben. Dabei erstarrt plötzlich die ganze Masse unter spontaner Erwärmung. Nach der Entfernung des überschüssigen Hydrazins im Vakuum über Schwefelsäure schmolz das Produkt bei 165—166° und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 167°, dem Schmelzpunkt des reinen Succindihydrazids. Auch das zur weiteren Charakterisierung daraus mit Benzaldehyd dargestellte Dibenzalsuccindihydrazid zeigte den erwarteten Schmp. 224° (vgl. S. 98).

Benzal-N-amino-succin-imid,

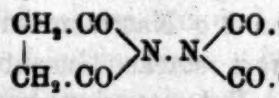


Scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des N-Aminosuccinimids beim Schütteln mit Benzaldehyd als weißer Niederschlag aus und bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, lange, spießige Nadeln vom Schmp. 172—173°. Die Substanz ist auch in heißem Äther löslich.

I. 0,1526 g gaben 0,3644 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.
0,1700 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 756 mm.
II. 0,1598 g gaben 19,6 ccm N bei 14° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (202):	Gefunden: I.	II.
C	65,35	65,13	— %
H	4,95	5,39	— „
N	13,86	14,06	14,01 „.

Diacetyl-N-amino-succin-imid,



1,3 g N-Aminosuccinimid werden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gelinde unter Rückfluß erhitzt. Nach viermaligem Abdampfen mit absolutem Alkohol wird der braune, schmierige Rückstand mit warmem Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung gibt beim Verdunsten abermals eine sirupöse Masse, die aber nach längerem Verreiben eine krystallinische Abscheidung zeigt. Das Ganze wird auf Ton abgepreßt und das nunmehr rein weiße Produkt vom Schmp. 62 bis 63° aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so feine Nädelchen, die bei 69—70° schmelzen.

0,1592 g gaben 20,3 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4N_2$ (200):	Gefunden:
N	14,00	14,32 %.

Glutarsäurediäthylester und Hydrazinhydrat.

17 g Glutarsäurediäthylester wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol und 2,5 g Hydrazinhydrat im Rohr 5 Stunden lang auf 125° erhitzt. Der abgeschiedene feste, weiße Körper wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Seine Menge betrug 2,8 g. Das Produkt schmolz bei 170° und erwies sich hier-

durch und durch seine sonstigen Eigenschaften als Glutarsäuredihydrazid, das rein bei 176° schmilzt.[1]) Das Filtrat wurde im Vakuum abdestilliert; eine dabei auftretende klebrige Abscheidung enthielt gleichfalls nur Dihydrazid. Die Mutterlauge gab auf Zusatz von Äther nur eine minimale flockige Fällung.

N-Aminosuccinimid aus Succindihydrazid.

Succindihydrazid gibt beim Erwärmen mit Wasser sehr rasch eine alkalisch reagierende Lösung, welche abgespaltenes Hydrazin enthält. Schüttelt man nach längerem Kochen die Flüssigkeit mit Benzaldehyd aus, so erhält man neben der Benzalverbindung des unveränderten Succindihydrazids und Benzaldazin Benzal-N-aminosuccinimid und Benzalsuccinhydrazidsäure. Zur Trennung behandelt man das Gemenge der vier Benzalverbindungen zunächst mit Sodalösung, welche nur die vorhandene Benzalsuccinhydrazidsäure löst, und scheidet diese aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern ab; Schmp. 164° (vgl. S. 88). Aus dem Rückstand wird mit kaltem Äther vorwiegend gelbes Benzaldazin vom Schmp. 93° ausgezogen. Kocht man alsdann mit Äther auf, so geht alles Benzal-N-aminosuccinimid in Lösung und wird nach dem Umkrystallisieren in langen Nadeln erhalten vom Schmp. 172—173°. Zurück bleibt Dibenzalsuccindihydrazid, das bei 224° schmilzt.

Brom und Succindihydrazid.

Succindihydrazid wurde in wenig Wasser gelöst und kalt mit so viel Bromwasser versetzt, daß die Lösung farblos blieb, also kein Brom im Überschuß vorhanden war. Es trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Da kein schwer löslicher Körper ausfiel, wurde die Lösung im Vakuum eingedunstet. Es blieb ein weißes Produkt zurück, das beim Wiederaufnehmen in Wasser zum größten Teil in Lösung ging. Der geringe Rückstand bestand wohl aus sekundärem Succinhydrazid (vgl. S. 82); derselbe war in keinem der gebräuchlichen Mittel löslich, dagegen leicht in einer Spur verdünnter Natronlauge. Der in Wasser lösliche Körper gab mit Benzaldehyd einen Niederschlag, aus dem durch Äther gelbes Benzaldazin isoliert werden konnte. Die rückständige weiße Benzalverbindung schmolz bei

[1]) Curtius u. Clemm, dies. Journ. [2] 62, 195 (1900).

217° und war also Dibenzalsuccindihydrazid, das rein bei 224° schmilzt.

Bei einem zweiten Versuche wurde so viel Bromwasser zugesetzt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Aus dieser Lösung wurde mit Benzaldehyd nur Benzaldazin erhalten.

Jod und Succindihydrazid.

I. Versuch. 1 g Hydrazid wurde auf dem Wasserbade so lange mit alkoholischer Jodlösung unter Zusatz von wenig Wasser versetzt, bis die Jodfarbe eben bestehen blieb. Bis auf einen geringen Teil, der auch nachher nur durch verdünnte Natronlauge in Lösung gebracht werden konnte, war alles gelöst. Nach starkem Verdünnen mit Wasser fiel aus der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Benzaldehyd ein gelblicher Niederschlag aus, aus dem mittels Äther geringe Mengen Benzaldazin ausgezogen werden konnten. Die rückständige Benzalverbindung zeigte den Schmp. 215° und erwies sich als Dibenzalsuccindihydrazid.

II. Versuch. Succindihydrazid (1 Mol.) wurde mit Jod (2 Mol.) wie oben behandelt. Nach vierstündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde von einem geringen, flockigen Niederschlag abgesaugt. Beim Eindunsten der braunen Lösung schied sich eine reichliche Menge eines in weißen, langen Nadeln krystallisierenden Körpers aus. Dieser war in Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Beim Erhitzen verpuffte er unter Entwicklung von Joddämpfen und ohne Kohle zu hinterlassen. Er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 127° und erwies sich als Diammoniummonojodid.[1])

III. Versuch. 3 g Hydrazid wurden mit absolut alkoholischer Jodlösung so lange erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entwich. Eine sichtbare Lösung trat nicht ein. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Da der Rückstand noch hellgelb aussah, wurde er mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das farblose alkoholische Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten keinen Rückstand.

Erhalten: 1,2 g vom Schmp. 227—228°. Durch Kochen mit Wasser ging die Substanz zum größten Teil in Lösung.

[1]) Curtius u. Schulz, dies. Journ. [2] 42, 538 (1890).

Der unlösliche, geringe Rückstand hatte die Eigenschaften des sekundären Succinhydrazids.

Beim Eindunsten der wäßrigen Lösung blieb ein weißer Körper vom Schmp. 233—234° zurück, der beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensrohr unter Bräunung lebhaft Stickstoff entwickelte. Das ursprüngliche Succindihydrazid dagegen schmilzt ohne Gasentwicklung und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Die wäßrige Lösung reagierte sauer und gab mit Benzaldehyd ein weißes Produkt.

Aus der rohen Benzalverbindung konnten durch Äther Spuren von Benzaldazin ausgezogen werden. Beim Kochen der Benzalverbindung mit absolutem Alkohol ging ein geringer Teil in Lösung, der den Schmp. 217—218° besaß und also aus Dibenzalsuccindihydrazid bestand. Die Hauptmenge der Benzalverbindung wurde durch weiteres wiederholtes Kochen mit Alkohol nicht gelöst. Sie sinterte bei 223°, war bei 230° geschmolzen und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1684 g gaben 29,3 ccm N bei 15° u. 769 mm, entsprechend 20,51% N.

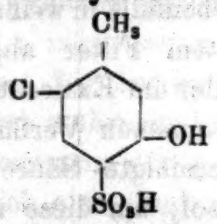
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXI. Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. II;

von

R. Frh. von Walther und **K. Demmelmeyer.**[1])

p-Cl-m-Kresolsulfonsäure
(6-Cl-3-Oxy-1-Methylbenzol-4-Sulfonsäure,



p-Cl-m-Kresol wurde schon früher sulfoniert, doch geschah die Sulfonierung nicht zur näheren Identifizierung der Sulfon-

[1]) Vgl. hierzu Karl Demmelmeyer, Dissertation 1914.

säure und ihrer Salze, sondern vielmehr zur Ausarbeitung einer Trennungsmethode von p-Cl-m-Kresol und seinen Ismeren. A. Liebrecht[1]) chloriert das Rohkresol, sulfoniert hierauf und stellt die Salze der Sulfonsäure her; er fand hierbei, daß die Salze der Sulfonsäure von p-Cl-m-Kresol schwer löslich sind und somit leicht von den Isomeren getrennt werden können. Die Sulfonierung von p-Cl-m-Kresol erfolgt ziemlich leicht. Eine abgewogene Menge konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) wurde über den Schmelzpunkt von p-Cl-m-Kresol (66°) auf 70° erwärmt und hierzu unter Umrühren allmählich die gleiche Gewichtsmenge p-Cl-m-Kresol gegeben. Nachdem gegen $^2/_3$ der Menge p-Cl-m-Kresol eingetragen war, erfolgte bei weiterer Zugabe von p-Cl-m-Kresol eine Erstarrung des Reaktionsgemisches unter Auskrystallisation der gebildeten Sulfonsäure. Dieser Umstand erschwerte allerdings das weitere Eintragen von p-Cl-m-Kresol, doch kann ihm dadurch abgeholfen werden, daß man stärker erhitzt, bis wieder Lösung eintritt, da eine Bildung von Disulfonsäure bei stärkerem Erhitzen nicht zu befürchten ist. Mit dem Beginn der Ausscheidung der Sulfonsäure begann die Temperatur auf 110° zu steigen. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Erkalten bildete das Reaktionsgemisch eine ziemlich feste Krystallmasse. Zur Abscheidung der Sulfonsäure wurde der Ansatz mit so viel Wasser verdünnt, bis vollständige Lösung eintrat. Beim Abkühlen schied sich die Sulfonsäure in weißen, blättrigen Krystallen ab. Eine zu reichliche Zugabe von Wasser beim Lösen des Ansatzes ist zu vermeiden, da sonst die Sulfonsäure in Lösung bleibt.

Zur weiteren Reinigung wurde die abgenutschte Sulfonsäure zuerst aus heißer, konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert, hierbei scheidet sie sich ebenfalls in weißen, blättrigen Krystallen ab. Die über gehärtetem Filter abgenutschte Sulfonsäure wurde auf einem Tonteller im Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd bis zur vollkommenen Verflüchtigung der Salzsäure getrocknet. Die so gereinigte Säure enthielt noch immer Spuren von p-Cl-m-Kresol; um diese zu entfernen, wurde sie längere Zeit am Rückflußkühler mit Petroläther extrahiert und

[1]) D.R.P. Nr. 233118.

zum Schluß heiß filtriert. Hierauf in gleichen Teilen Äther und Benzol gelöst, scheidet sich reine Sulfonsäure, beim Versetzen mit Ligroin bis zur beginnenden Krystallisation, in weißen Blättchen ab. Fp. 93°.

Die p-Cl-m-Kresolsulfonsäure krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,1631 g gaben 0,1944 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.
0,2857 g gaben 0,1574 g $AgCl$ = 0,0389 g Cl.
0,2988 g gaben 0,2710 g $BaSO_4$ = 0,0929 g SO_3.

Berechnet für $C_7H_7O_4SCl + 2H_2O$:		Gefunden:
C	32,49	32,50 %
H	4,25	4,82 „
Cl	13,71	13,61 „
SO_3	30,97	31,09 „ .

Die p-Cl-m-Kresolsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Essigäther, schwer löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Petroläther. Auffallend ist die leichte Löslichkeit der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure in Äther, während Phenolsulfonsäuren diese Eigenschaft nicht aufweisen. Bei Kresolsulfonsäuren wurde die leichte Ätherlöslichkeit schon früher festgestellt; so fanden A. Claus und Krauss[1]), daß m-Kresolsulfonsäure ebenfalls leicht löslich in Äther ist.

Die Krystallwasserbestimmung durch längeres Erhitzen der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure im Trockenschrank ließ sich nicht durchführen, da sie bei höherer Temperatur auffallend wenig beständig ist. Trotzdem der Schmelzpunkt der Sulfonsäure bei 93° liegt, schmilzt sie bei längerem Erhitzen auf 75° allmählich im Krystallwasser zusammen unter gleichzeitiger langsamer Zersetzung. Eine Menge von 0,7948 g Sulfonsäure zeigte nach 5stündigem Erhitzen auf 70° eine Gewichtsabnahme von 0,0948 g = 11,92%; nach weiteren 8 Stunden bei einer Temperatursteigerung auf 75° betrug die Abnahme 0,4046 g = 50,90%. Der deutlich wahrnehmbare Geruch des p-Cl-m-Kresols bewies die Zersetzung der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure. Als Rückstand hinterblieb eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser aufgenommen beim Versetzen mit Baryumchlorid eine starke Fällung von Baryumsulfat ergab, wodurch

[1]) Ber. 20, 3090.

die Abspaltung der Sulfongruppe unter Bildung von Schwefelsäure bewiesen ist. Eine ähnliche Zersetzlichkeit beim Erhitzen erwähnen schon A. Claus und Krauss bei ihren Arbeiten über m-Kresolsulfonsäure. Einen weiteren Beweis der leichten Zersetzlichkeit der Sulfonsäure lieferte das 4stündige Erhitzen der Sulfonsäure für sich im Einschlußrohr auf 100°. Nach Beendigung der Erwärmung wurden deutlich zwei Flüssigkeitsschichten im Rohr wahrgenommen. Die weitere Untersuchung beider Schichten ergab sowohl die Anwesenheit von freier Schwefelsäure als auch von p-Cl-m-Kresol. Die beiden Versuche ließen allerdings den Verdacht aufkommen, daß statt der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure nur p-Cl-m-Kresylschwefelsäure $CH_3C_6H_3ClOSO_2OH$ vorliegen könnte. Tatsächlich spaltet sich auch die Sulfonsäure bei 4stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 150°, sowohl beim Einschluß mit 10prozent. Salzsäure als auch beim Einschluß mit Wasser. In beiden Fällen scheidet sich beim Erkalten ein fester Rückstand ab, der bei 65° schmilzt (p-Cl-m-Kresol 66°); desgleichen konnte in beiden Filtraten mit Baryumchlorid Schwefelsäure nachgewiesen werden. So sehr auch diese Versuche für das Vorliegen einer Estersäure sprechen, bestätigen weitere Versuche doch das Vorhandensein einer Sulfonsäure. Estersäuren werden durch Kochen mit verdünnter Natronlauge leicht in ihre Komponenten gespalten, bei vorliegender p-Cl-m-Kresolsulfonsäure trat diese Spaltung nach längerem Kochen nicht ein. Die gleiche Spaltung erleiden Estersäuren beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Daß die vorliegende Sulfonsäure diese Spaltung nicht zeigt, ergibt sich schon aus dem beschriebenen Reinigungsprozeß, nach dem die Sulfonsäure aus konzentrierter heißer Salzsäure umkrystallisiert wurde. Des weiteren wurden 0,5 g Sulfonsäure mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit 10prozent. Salzsäure gekocht; da die Lösung mit Baryumchlorid keine Baryumsulfatfällung ergab, konnte keine Spaltung stattgefunden haben. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß die Säure tatsächlich eine Sulfonsäure ist.

Es ist anzunehmen, daß die 6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzol-4-Sulfonsäure vorliegt. Ein Versuch zur Aufklärung der Stellung der Sulfongruppe durch Ersatz von Cl gegen Wasserstoff und Bildung der 1-Methyl-3-oxy-4-sulfonsäure durch Reduktion

der Sulfonsäure in alkoholischer Lösung mit Natrium war vorgenommen worden; doch gelang die Reduktion nicht, trotzdem die Einwirkung sehr energisch und langandauernd durchgeführt wurde.[1])

Während es bei Phenolsulfonsäure möglich ist, Säurechloride herzustellen, gelang es nicht, aus p-Cl-m-Kresolsulfonsäure nach den üblichen Methoden das Säurechlorid zu gewinnen. Das p-Cl-m-kresolsulfonsaure Natrium mit Phosphorpentachlorid 5 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt, ließ die Bildung des Säurechlorids nicht feststellen.

Mit gleichem Mißerfolg wurde die Esterifizierung der Sulfonsäure versucht. Einschlüsse des Natriumsalzes der Sulfonsäure sowohl mit Jodmethyl als auch mit Jodäthyl ergaben bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° keine Esterbildung, gleichfalls negativ verliefen Versuche mit Dimethylsulfat.

Da die Bildung der Monosulfonsäure sehr glatt vor sich ging, wurde versucht, durch Anwendung höherer Temperatur und größerer Schwefelsäuremengen noch eine weitere Sulfongruppe in den Kern einzuführen. p-Cl-m-Kresol wurde mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden lang im Ölbade auf 165°—170° erhitzt, doch resultierte bei diesem Versuche an Stelle der erhofften Disulfonsäure wieder Monosulfonsäure. Monosulfonsäure liefert bei höherem Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auch kein Disulfonsäureprodukt. Bei einem Versuch wurde mit Chlorsulfonsäure die Sulfonierung vorgenommen, als Reaktionsprodukt resultierte auch hierbei nur Monosulfonsäure.

Wird Sulfonsäure in wenig Wasser gelöst und mit Sodalösung versetzt, so scheidet sich das Natriumsalz als weiße Fällung ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es in weißen, blättrigen Krystallen gewonnen.

---

[1]) Von A. Stephanow, Chem. Centr. 1905, I, S. 1273, ist die Methode der Bestimmung von Halogenen durch Reduktion der Halogenverbindungen mit Na eingeführt worden. Die Methode leidet unter dem Umstand, daß sich nicht alle Halogenverbindungen gleichmäßig verhalten. Manche lassen sich relativ leicht reduzieren, andere sehr schwer, andere wieder überhaupt nicht. So verhält sich auch obige Sulfonsäure. Neben anderen Substanzen sind auch die Chlortoluidine nicht reduzierbar (Wroblesky, Ann. Chem. 168, 208).

0,1892 g gaben 0,1817 g $BaSO_4$ = 0,0623 g SO_3.

Berechnet für $C_7H_6O_4ClSNa$:		Gefunden:
SO_3	32,74	32,93 %.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, 100 ccm Wasser lösen bei 14° 1,82 g; in der Wärme löst es sich leicht. In absolutem Alkohol ist es schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich. Die Sulfonsäure aus dem Natriumsalz wieder abzuscheiden, gelang nicht, selbst verdünnte Schwefelsäure führte keine Zerlegung herbei; dieses Verhalten dürfte sehr vereinzelt dastehen.

Sulfonsäure mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge erhitzt, gibt Bildung der Dinatriumverbindung; sie krystallisiert beim Abkühlen in kleinen weißen Nadeln aus.

Das Kaliumsalz wurde analog dem Natriumsalz hergestellt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Das Salz scheidet sich hierbei in weißen Blättchen ab, es krystallisiert mit 4 Mol. Wasser.

Zur Analyse wurde das getrocknete wasserfreie Salz verwendet.

0,1050 g gaben 0,0342 g K_2SO_4 = 0,0153 g K.

Berechnet für $C_7H_6O_4ClSK$:		Gefunden:
K	15,02	14,63 %.

Das Kaliumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer, in verdünnterem Alkohol leichter löslich.

Das neutrale Baryumsalz bildet sich beim Versetzen einer wäßrigen Sulfonsäurelösung mit Baryumchlorid. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, es scheidet sich hierbei in weißen Blättchen ab.

0,1025 g gaben 0,0412 g $BaSO_4$ = 0,0242 g Ba.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_8Cl_2S_2Ba$:		Gefunden:
Ba	23,67	23,65 %.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure findet Zerlegung unter Bildung von Baryumsulfat statt.

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem. In absolutem Alkohol ebenfalls sehr schwer löslich, löst es sich leichter in verdünntem heißen Alkohol. Der Versuch, das basische Baryumsalz durch Kochen von Sulfonsäure mit Barythydratlösung zu bekommen, gelingt nicht; es scheidet sich hierbei ebenfalls das neutrale Salz ab.

Das Calciumsalz wurde direkt aus wäßriger Sulfonsäure und Calciumchlorid hergestellt; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen. Das Calciumsalz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser.

0,1023 g gaben 0,0274 g $CaSO_4$ = 0,00807 g Ca.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_8S_2Cl_2Ca + 2H_2O$:		Gefunden:
Ca	7,72	7,88 %.

In heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol ist es löslich, schwer dagegen in der Kälte.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure und salpetersaurem Silber gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in weißen Prismen, die sich am Lichte schwach rosa färben.

0,1158 g gaben 0,0502 g AgCl = 0,03778 g Ag.

Berechnet für $C_7H_6O_4SClAg$:		Gefunden:
Ag	32,76	32,63 %.

In kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich, leichter löslich beim Erwärmen. In absolutem Alkohol auch beim Erwärmen schwer löslich.

Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen der Sulfonsäurelösung mit Ammoniak; aus heißem Wasser scheidet es sich in weißen, länglichen Prismen ab. Es löst sich in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol leicht, schwer dagegen in beiden kalten Lösungsmitteln.

Das Anilinsalz scheidet sich als weißes Salz ab beim Versetzen einer Sulfonsäurelösung mit essigsaurem Anilin. Aus heißem Wasser krystallisiert es in weißen Prismen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol; in der Kälte wird es nur schwer von beiden Lösungsmitteln aufgenommen.

Die Nitrierung der Sulfonsäure ergibt unter Abspaltung der Sulfonsäuregruppe das Dinitro-p-Cl-Metakresol vom Fp. 68°.

Di-p-Cl-m-kresylcarbonat.

[Di(6-Cl-1-Methyl-3-phenylester) der Kohlensäure.]

Beim Einleiten von Phosgen in eine alkalische Lösung von p-Cl-m-Kresol findet Bildung von Di-p-Cl-m-kresylcarbonat statt, das sich als weißer Niederschlag absetzt.

Zur endgültigen Reinigung wurde das Carbonat nach dem Trocknen aus heißem Ligroin umkrystallisiert, man erhält es hierbei in langen, weißen, seidenglänzenden Fäden. Fp. 141°.

0,1504 g gaben 0,3206 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3Cl_2$:		Gefunden:
C	57,89	58,13 %
H	3,85	4,15 „ .

Das Di-p-Cl-m-kresylcarbonat ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer löslich in Äther und Petroläther. In Ligroin und 96prozent. Alkohol in der Wärme löslich, scheidet es sich beim Abkühlen wieder ab.

p-Cl-m-Kresotinsäure.
[6-Cl-3-Oxy-1-Methylbenzol-4-carbonsäure.]

Unter den Salicylsäuresynthesen ist auch eine Methode[1]) bekannt, die Salicylsäure aus Diphenylcarbonat durch Destillieren mit trockenem Natriumäthylat im Wasserstoffstrom gewinnen läßt. Diese Methode läßt sich auch auf Di-p-Cl-m-kresylcarbonat übertragen und führt dann zur Gewinnung von p-Cl-m-Kresotinsäure. Di-p-Cl-m-kresylcarbonat wurde mit trockenem, staubförmigem Natriumäthylat in einem Rundkolben im Wasserstoffstrom auf 215° erhitzt. Um möglichst gleichmäßige Temperatur zu bekommen, wurde das Erhitzen in einem Ölbade vorgenommen. Schon nach kurzem Erhitzen beginnt der Kolbeninhalt zusammenzuschmelzen und alsbald beginnt auch ein Gemisch von p-Cl-m-Kresylätbyläther mit p-Cl-m-Kresotinsäureäthylester, der sich in geringer Menge in Nebenreaktion bildet, überzudestillieren. Mit dem Erhitzen wurde so lange fortgefahren, bis kein Überdestillieren mehr wahrnehmbar war. Im Kolben hinterblieb eine weiße Masse, die in Wasser gelöst wurde. Nach dem Abfiltrieren der Verunreinigungen wurde die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die p-Cl-m-Kresotinsäure als weiße Fällung abschied. Aus heißem Wasser krystallisiert die p-Cl-m-Kresotinsäure in weißen Nädelchen. Zur vollkommenen Reinigung nochmals aus Chloroform umkrystallisiert, wurde sie in weißen Blättchen erhalten. Fp. 206°.

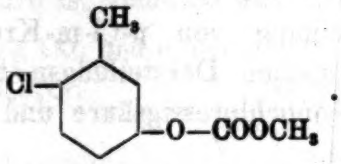
[1]) Dies. Journ. [2] 27, 41, 42; 31, 477; 36, 316.

0,1138 g gaben 0,2155 g CO_2 und 0,0383 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_3Cl$:		Gefunden:
C	51,49	51,64 %
H	3,75	3,73 „ .

Die Ausbeute an p-Cl-m-Kresotinsäure nach diesem Verfahren ist gering.

p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester,



In einem Kolben wurde p-Cl-m-Kresol in einer berechneten Menge Natronlauge gelöst und längere Zeit mit der molekularen Menge chlorkohlensaurem Methyl durchgeschüttelt; hierbei findet Bildung des p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylesters statt.

Der gebildete Ester wurde durch Ausschütteln mit Äther aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb der p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester, der noch Spuren von p-Cl-m-Kresol enthielt; durch kurzes Ausschütteln mit 5prozent. Natronlauge wurde er hiervon gereinigt. Nach abermaligem Ausschütteln mit Äther wurde die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der zurückbleibende Ester im Vakuum destilliert. Bei 135° und 6 mm Druck destilliert der p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit über.

0,0958 g gaben 0,1884 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$:		Gefunden:
C	53,88	53,63 %
H	4,49	4,47 „ .

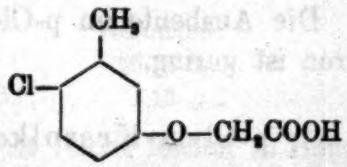
p-Cl-m-Kresolkohlensäureäthylester.

Der Äthylester wurde analog dem Methylester hergestellt. Der Ester wurde im Vakuum destilliert bei 148° und $8^1/_2$ mm und als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit gewonnen.

0,0937 g gaben 0,1917 g CO_2 und 0,0467 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
C	55,96	55,79 %
H	5,12	5,53 „ .

p-Cl-m-Kresoxyessigsäure,



Die Gewinnung von p-Cl-m-Kresoxyessigsäure erfolgte nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Phenolglykolsäuren[1]) aus Monochloressigsäure und p-Cl-m-Kresol in alkalischer Lösung.

Molekulare Mengen p-Cl-m-Kresol und Monochloressigsäure wurden auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. In die geschmolzene Mischung wurde allmählich unter Umrühren heiße Natronlauge (spez. Gew. 1,3) in vierfacher Menge des angewandten Kresols fließen gelassen. Eine heftig einsetzende Reaktion bringt beim Zufließen der Natronlauge das Gemisch allmählich zum Sieden. Außer der starken Temperatursteigerung konnte auch noch ein auffallender Farbenwechsel wahrgenommen werden. Die zu Beginn der Reaktion fast farblose Mischung nimmt beim Zufließen der Lauge eine Farbenänderung bis in Rotbraun an, die jedoch immer wieder verschwindet. Um ein Überschäumen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Natronlauge nur ganz allmählich zufließen zu lassen; durch zu rasche Zugabe wird die Reaktion derartig heftig, daß der Inhalt leicht überschäumt. Gegen Ende der Reaktion findet bereits Auskrystallisieren des Natriumsalzes der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure statt. Nach vollständigem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde das in Krystallen ausgeschiedene Natriumsalz der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure abgenutscht, in heißem Wasser gelöst und zur Abscheidung der freien p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in verdünnte Salzsäure gegossen. Die freie Säure scheidet sich hierbei als weißer Niederschlag ab. Um die freie Säure von den hartnäckig anhaftenden Spuren des p-Cl-m-Kresols zu befreien, wurde $^1/_2$ Stunde lang mit Wasserdampf abgetrieben; die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure ist nicht flüchtig, während p-Cl-m-

[1]) P. Giacosa, dies. Journ. 19, 396.

Kresol mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Die Reinigung der Säure wird am besten durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erreicht; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem aber auch nur wenig löslich. Aus Wasser erhält man die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in weißen Prismen. Fp. 176°. Zwar läßt sich die Säure leichter aus 50prozent. Essigsäure und aus 50prozent. heißen Alkohol umkrystallisieren, doch tritt bei Verwendung von Alkohol etwas Veresterung ein. Die Ausbeute an reiner Säure ist ziemlich gut.

0,1698 g gaben 0,3340 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$:		Gefunden:
C	53,88	53,65 %
H	4,49	4,47 „ .

Die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure ist in Äther, Eisessig und absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich; schwerer löst sie sich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. In verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure ist sie nur heiß löslich, beim Abkühlen scheidet sie sich wieder ab.

Das Natriumsalz fällt aus, wenn man eine Lösung der Säure mit Natriumcarbonat versetzt. Aus Wasser krystallisiert das Salz in weißen, langen Nadeln. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist es ziemlich löslich.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in langen, weißen, seidenglänzenden Fäden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löst es sich schwer in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem.

Das Ammonsalz krystallisiert aus Wasser in weißen Blättchen. Es ist in Wasser und 96prozent. Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das Calciumsalz wurde aus dem Natriumsalz und Calciumchlorid hergestellt. Umkrystallisiert aus kochendem Wasser, scheidet es sich in langen, weißen Prismen ab. In heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol ist es löslich, schwer löst es sich kalt in beiden.

Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid, krystallisiert aus kochendem Wasser in kleinen, weißen Blättchen

0,1871 g gaben 0,0809 g $BaSO_4$ = 0,0476 g Ba.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6Cl_2Ba$:		Gefunden:
Ba	25,62	25,44 %.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol sehr schwer löslich, leichter löst es sich in der Hitze.

Das Silbersalz krystallisiert aus kochendem Wasser in Büscheln kleiner, weißer Nadeln. Es ist in kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter erfolgt Lösung beim Erhitzen. Am Lichte färbt sich das Salz schwach rosa.

Das Kupfersalz bildet sich aus dem Natriumsalz und Kupfersulfat. Aus 75prozent. Alkohol krystallisiert es in blauen Nädelchen, die sich zu sternartigen Gebilden vereinigen. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, leichter löst es sich in der Wärme.

Das Bleisalz wurde aus dem Natriumsalz und Bleisulfat hergestellt, es krystallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in weißen Nadeln. In Wasser und Alkohol ist es sehr schwer löslich, selbst beim Erhitzen.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäuremethylester.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäure wurde in Methylalkohol gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, wobei Abscheidung des Methylesters als ölige Flüssigkeit erfolgt. Nach längerem Stehen erstarrte die ölige Flüssigkeit. Der Ester wurde dann abgenutscht und auf dem Tonteller getrocknet. Zur Reinigung wurde er in Petroläther gelöst, die Lösung durch Filtrieren von den Verunreinigungen befreit und das Filtrat in eine Kältemischung gebracht. Schon nach kurzer Zeit begann sich der Ester in weißen, blättrigen Krystallen abzuscheiden. Fp. 37°.

0,1538 g gaben 0,3141 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
C	55,96	55,70 %
H	5,12	5,12 „ .

Der p-Cl-m-Kresoxyessigsäuremethylester ist in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol sehr leicht löslich. Er besitzt ganz schwach aromatischen Geruch.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäureäthylester.

Der Äthylester wurde analog dem Methylester hergestellt, indem in die Lösung von p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in Äthyl-

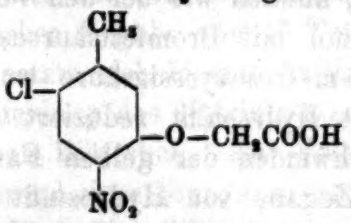
alkohol bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde. In Eiswasser gegossen, scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch der Äthylester als ölige Flüssigkeit ab, die nach kurzem Stehen erstarrte. Der abgenutschte Ester wurde auf dem Tonteller getrocknet, hierauf in Petroläther gelöst, von den Verunreinigungen abfiltriert und dann durch Ausgefrierenlassen in weißen Blättchen gewonnen. Fp. 32°.

0,1514 g gaben 0,3191 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
C	57,78	57,48 %
H	5,69	5,76 „ .

Der p-Cl-m-Kresoxyessigsäureäthylester besitzt schwach aromatischen Geruch. In Äther, Benzol, Ligroin und Alkohol löst er sich leicht.

Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure,



Da Nitrierungsversuche in der Kälte keine merkliche Einwirkung der Salpetersäure erkennen ließen, wurde in der Hitze nitriert. Kresoxyessigsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen und schwachem Verdünnen mit Wasser schied sich der Nitrokörper als schwach gelbliche, schwammige Masse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Nitroverbindung in schwach gelben, langen Fäden gewonnen, die sich zu Büscheln vereinigen. Fp. 155°.

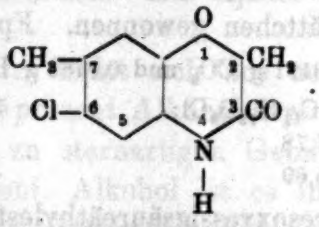
0,1537 g gaben 8 ccm N bei 13,5° und 733 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_5ClN$:		Gefunden:
N	5,72	5,76 % .

Die Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Wasser und verdünnte Essigsäure löst sie nur in der Hitze, Eisessig jedoch schon kalt. Die Salze der Nitro p-Cl-m-kresoxyessigsäure besitzen nur eine ganz schwache Färbung.

Eine Dinitroverbindung wurde nicht erzielt, auch bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid [nach Witt[1])] wurde nur obiges Mononitroprodukt erhalten.

3-Keto-6-Cl-methyl-1,4-benzoxazin,



Bei der Reduktion der Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure zur Aminokresoxyessigsäure war zu vermuten, daß die entstehende Aminosäure unter Wasseraustritt Ringschluß zu einem Benzoxazin erleiden würde, ähnlich wie bei den Versuchen der Verkettung von Aminophenol mit Bromfettsäureestern nach Bischoff.[2])

Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure wurde in heißem Wasser gelöst und mit Hydrosulfit reduziert. Die Reduktion wurde bis zum Verschwinden der gelben Farbe der Lösung durchgeführt. Bei Zugabe von Hydrosulfit schied sich sofort eine weiße, voluminöse Fällung ab. Nach Beendigung der Reduktion wurde das gebildete Benzoxazin abgenutscht und auf dem Tonteller getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus 70 prozent. Alkohol oder 70 prozent. Essigsäure wurde es in langen, weißen Nadeln gewonnen. Es beginnt bei 187° zu schmelzen. Die freie Aminosäure wurde nicht isoliert.

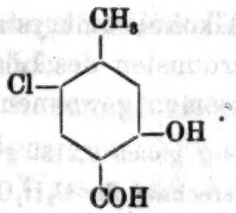
0,0962 g gaben 0,1921 g CO_2 und 0,0397 g H_2O.
0,0825 g gaben 5,55 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2ClN$:		Gefunden:
C	54,68	54,46 %
H	4,05	4,58 „
N	7,11	7,48 „ .

Es ist in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig. In verdünntem Alkohol und verdunnter Essigsäure ist es nur in der Wärme löslich, in Wasser ist es sehr schwer löslich.

---

[1]) Ber. 39, 3902. [2]) Ber. 30, 2926.

p-Cl-m-Kresylaldehyd, 

Der p-Cl-m-Kresylaldehyd läßt sich nach der allgemeinen Synthese der Oxyaldehyde von Reimer und Tiemann[1]) aus p-Cl-m-Kresol herstellen. Während z. B. beim Salicylaldehyd die Reaktionsdauer ziemlich lang währt und die Ausbeute verhältnismäßig gering ist, vollzieht sich die Umsetzung des p-Cl-m-Kresols in den Aldehyd ziemlich rasch und die Ausbeute an rohem Natriumsalz des p-Cl-m-Kresylaldehyds ist relativ gut.

Zur Darstellung des Aldehyds wurden 10 Teile p-Cl-m-Kresol in einer Lösung von 20 Teilen NaOH in 35 Teilen Wasser am Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf 55°—60° erwärmt. Bei allmählicher Zugabe von 15 Teilen Chloroform durch das Kühlerrohr setzte alsbald eine heftige Reaktion ein unter reichlicher Abscheidung des Natriumsalzes des Aldehyds in glänzenden, goldgelben Blättchen. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch während einer Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chloroforms wurde das gelbe Natriumsalz abgenutscht und auf einem Tonteller im Exsiccator getrocknet. Das erhaltene Natriumsalz zeigt an der Luft große Unbeständigkeit; schon kurze Zeit im feuchten Zustande mit Luft in Berührung oxydiert es sich sehr rasch, indem es die gelbe Farbe verliert und allmählich einen schmutzig dunkelgrauen Farbenton annimmt. Es empfiehlt sich daher, bei der weiteren Verarbeitung rasch und vorsichtig zu verfahren. Das kurz getrocknete gelbe Salz ist noch stark durch harzige Beimengungen verunreinigt; von diesen wurde es vor dem Zersetzen mit Säure durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther möglichst befreit. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Salz zur Zersetzung in Essigsäure gelöst. Beim Versetzen der essigsaure Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung erfolgte die Abscheidung des Aldehyds in langen, schwach gelben Nadeln. Zur Reinigung läßt er sich aus 50 prozent. heißer Essigsäure und aus 50 prozent.

[1]) Ber. 9, 423, 824; 10, 1562; 15, 2685.

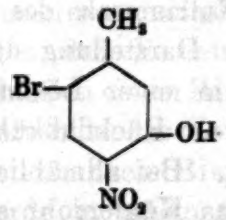
heißen Alkohol umkrystallisieren. Aus Petroläther wird er durch Verdunsten des Lösungsmittels in langen, schwach gelblichen Prismen gewonnen. Fp. 68°.

0,1034 g gaben 0,2132 g CO_2 und 0,0413 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$:		Gefunden:
C	56,32	56,23 %
H	4,10	4,43 „ .

Der p-Cl-m-Kresylaldehyd ist leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und absolutem Alkohol; schwer löslich in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure. In kochendem Wasser löst er sich, scheidet sich dann beim Abkühlen als gelbes Öl ab.

Mononitro-p-Br-m-kresol,



Die Nitrierung des p-Br-m-Kresols verläuft wie beim p-Cl-m-Kresol ohne besondere Schwierigkeiten. p-Br-m-Kresol wird in ziemlich viel Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure allmählich unter Kühlung versetzt. Die Nitrierung verläuft unter geringer Wärmeentwicklung. In kleinen, gelben, prismatischen Nadeln scheidet sich nach einiger Zeit das Mononitroprodukt, mit geringen Mengen Dinitroprodukt verunreinigt, aus. Durch Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol läßt sich das Mononitro-p-Br-m-kresol rein in dunkelgelben Nadeln gewinnen, während das Dinitroderivat in Lösung bleibt. Fp. 124°.

0,1407 g gaben 7,55 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_3BrN$:		Gefunden:
N	6,05	5,95 % .

Mononitro-p-Br-m-kresol ist in Wasser und Ligroin wenig löslich, etwas löslicher in Äther und Benzol; in 96 prozentigem Alkohol und Eisessig kalt wenig, löst es sich leicht beim Kochen. Mit Wasserdampf ist das Mononitroprodukt flüchtig.

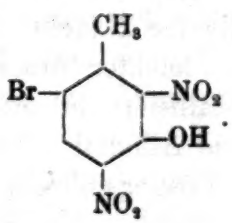
Das Ammoniumsalz wird erhalten durch Auflösen der Nitroverbindung in Alkohol und Versetzen mit wäßrigem Ammoniak. Bei vorsichtigem Eindampfen scheidet sich dann das

Salz ab. Es krystallisiert in hell orangefarbigen Nadeln, in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Das Natriumsalz krystallisiert in roten Nadeln, es wird erhalten aus einer alkoholischen Lösung des Nitroproduktes beim Versetzen mit Natronlauge. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Das Kaliumsalz krystallisiert in dunkelroten prismatischen Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Das Calciumsalz krystallisiert in hell orangefarbigen Blättchen, in heißem Wasser und 96prozent. Alkohol löst es sich leicht, schwer hingegen in der Kälte. Es wird aus dem Natriumsalz und Chlorcalcium hergestellt. Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid hergestellt, krystallisiert aus Alkohol in dunkel orangefarbigen Blättchen. Es löst sich in heißem 96prozent. Alkohol ziemlich leicht, schwerer in kochendem Wasser. Schwer löslich ist es in kaltem Wasser und Alkohol. — Das Silbersalz krystallisiert in dunkelroten Nadeln, die in Alkohol und Wasser in der Hitze schwer löslich sind, noch weniger lösen sie sich in der Kälte.

Dinitro-p-Br-m-kresol,



Wie schon erwähnt, bildet sich das Dinitroprodukt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Mononitroderivates, nach dem Abnutschen des Monokörpers scheidet sich aus der Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser zum großen Teil Dinitroderivat ab. Einfacher gewinnt man Dinitro-p-Br-m-kresol, wenn man die Nitrierung mit der berechneten Salpetersäuremenge ohne Kühlung vornimmt. Durch Umkrystallisieren aus 96prozent. Alkohol läßt es sich vom Monoderivat trennen. Schneller erfolgt die Trennung durch Abtreibung mit Wasserdampf; während das Mononitroprodukt leicht flüchtig ist mit Wasserdämpfen, ist das Dinitroprodukt kaum flüchtig. Durch Umkrystallisieren aus 50prozent. Essigsäure erhält man Dinitro-p-Br-m-kresol in hellgelben Blättchen. Fp. 111°.

0,1423 g gaben 12,55 ccm N bei 17° und 749,5 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_5BrN$:		Gefunden:
N	9,88	10,11 %.

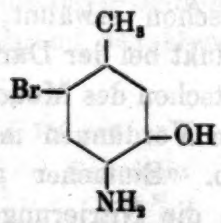
Dinitro-p-Br-m-kresol ist in 96 prozent. Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht löslich, schwer in Ligroin und Wasser. In verdünntem Alkohol und Essigsäure nur in der Wärme löslich.

Das Ammoniumsalz erhält man aus einer alkoholischen Lösung von Dinitroprodukt beim Versetzen mit Ammoniak und vorsichtigem Eindampfen. Es krystallisiert in kleinen, orangefarbigen Nadeln, leicht löslich ist es in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

Das Natriumsalz krystallisiert in hell orangefarbigen Nadeln, es ist in Wasser und 96 prozent. Alkohol sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, es krystallisiert in orangefarbigen Nadeln.

Das Calciumsalz krystallisiert in orangefarbigen, länglichen Prismen aus Alkohol. Es ist ziemlich löslich in Alkohol, etwas schwerer löst es sich in Wasser. Das Baryumsalz bildet hellgelbe Nadeln, in Wasser und Alkohol löst es sich kalt schwer, leichter löslich ist es in der Wärme. — Das Silbersalz krystallisiert in orangefarbigen Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Beim Kochen findet in beiden Lösungsmitteln leichter Lösung statt.

Amino-p-Br-m-kresol,



Durch Reduktion des Mononitro-p-Br-m-kresols mit Hydrosulfit wird der Aminokörper gewonnen. 4-Nitro-6-Br-m-kresol wird in heißem Wasser suspendiert und durch Zusatz von Hydrosulfit bis zum Verschwinden der gelben Farbe reduziert. Beim Abkühlen scheidet sich das Amin in kleinen weißen Blättchen ab. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser. Fp. 116°. Die Ausbeute ist gut.

0,0657 g gaben 4,1 ccm N bei 17° und 753 mm.

Berechnet für C_7H_8BrON:		Gefunden:
N	6,95	6,79 %.

Der Aminokörper ist im feuchten Zustande sehr wenig beständig, er oxydiert sich sehr leicht. Vollkommen getrocknet im Vakuum, ändert er seine Farbe selbst nach langem Liegen nicht mehr. In Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich, desgleichen in kochendem Wasser.

p-Br-m-Kresolsulfonsäure.

Die Sulfonierung des p-Br-m-Kresols geschah in der gleichen Weise wie bei p-Cl-m-Kresol. Konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) wurde auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt und unter Umrühren allmählich p-Br-m-Kresol eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das erkaltete Gemisch mit Wasser verdünnt, wobei sehr starke Erwärmung auftrat. Zum Verdünnen wurde nur so viel Wasser benutzt, bis gerade Lösung eintrat. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Abkühlen die Sulfonsäure aus. Nach dem Abnutschen und Trocknen auf einem Tonteller wurde die Sulfonsäure mehrere Male mit heißem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert zur Entfernung der letzten anhaftenden Spuren von p-Br-m-Kresol. Leichter gelingt es durch Abtreiben mit Wasserdampf das p-Br-m-Kresol zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus heißer, konzentrierter Salzsäure erhält man die p-Br-m-Kresolsulfonsäure in kleinen, weißen Blättchen. Diese Säure ist immer noch stark verunreinigt durch Beimengungen, sie wurde in Äther gelöst, die Lösung filtriert und der Äther abgedunstet. Nach abermaligem Umkrystallisieren wurde die Sulfonsäure rein, in weißen, schillernden Blättchen gewonnen. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, sie beginnt bei 103° zu schmelzen und schmilzt langsam durch bis 125°. Die Ausbeute ist gut. Die p-Br-m-Kresolsulfonsäure krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,1453 g gaben 0,1489 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
0,1870 g gaben 0,1398 g $BaSO_4$ = 0,0192 g S.

Berechnet für $C_7H_7O_4SBr + 2H_2O$:		Gefunden:
C	27,73	27,95 %
H	3,63	3,96 „
S	10,58	10,26 „

Die p-Br-m-Kresolsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Bei längerem Stehen im Exsiccator verliert sie teilweise Krystallwasser. Die leichte Zersetzlichkeit, wie sie bei der entsprechenden p-Cl-m-Kresolsulfonsäure beobachtet wurde, konnte auch bei der p-Br-m-Kresolsulfonsäure festgestellt werden.

Das Ammoniumsalz bildet sich beim Versetzen einer wäßrigen Sulfonsäurelösung mit Ammoniak. Aus kochendem Wasser krystallisiert es in länglichen, weißen Prismen. In Wasser und 96prozent. Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Natriumsalz, aus Sulfonsäure und Sodalösung hergestellt, krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, weißen Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Kaliumsalz, analog dem Natriumsalz hergestellt, krystallisiert in derben, weißen, prismatischen Krystallen. Leicht löslich in der Wärme in Wasser und 96prozent. Alkohol, etwas schwerer kalt löslich. Das Calciumsalz bildet sich aus dem Natriumsalz und Calciumchloridlösung. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser bekommt man das neutrale Salz in kleinen, dünnen Blättchen.

0,1203 g gaben 0,0285 g $CaSO_4$ = 0,00837 g Ca.

Berechnet für $C_{14}H_{12}S_2O_8Br_2Ca$:		Gefunden:
Ca	7,01	6,96 %.

Das Salz ist in heißem Wasser und 96prozent. Alkohol löslich, schwerer löst es sich kalt.

Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid hergestellt, krystallisiert in langen, weißen Prismen aus heißem Wasser.

0,2826 g gaben 0,0978 g $BaSO_4$ = 0,0575 g Ba.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_8S_2Br_2Ba$:		Gefunden:
Ba	20,52	20,36 %.

Es ist schwer löslich in der Kälte in Wasser und Alkohol, leichter löst es sich in der Hitze.

Das Silbersalz, erhalten aus Natriumsalz und Silbernitrat, krystallisiert in weißen Blättchen aus heißem Wasser; in 96prozent. Alkohol und Wasser löst es sich in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen.

Das Anilinsalz fällt aus beim Versetzen der wäßrigen Lösung der Sulfonsäure mit einer essigsauren Anilinlösung. Aus heißem Wasser krystallisiert das Salz in schönen sechsseitigen Prismen. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme leicht löslich.

Die Nitrierung der p-Br-m-Kresolsulfonsäure verläuft wie bei der entsprechenden p-Cl-m-Kresolsulfonsäure. Der Nitrokörper stimmt im Schmelzpunkt sowie in seinen Salzen mit Dinitro-p-Br-m-kresol überein. Die Nitrierung vollzog sich demnach unter Abspaltung der Sulfongruppe.

Di-p-Br-m-kresylcarbonat.

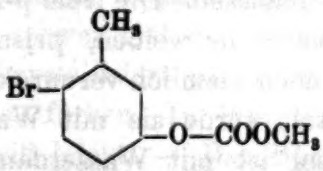
p-Br-m-Kresol wird in Natronlauge gelöst und so lange Phosgen eingeleitet, bis keine weitere Abscheidung mehr wahrnehmbar ist. Das Carbonat scheidet sich als weißer, fester Niederschlag ab, der abgenutscht wurde. Zur Entfernung der noch anhaftenden geringen Mengen p-Br-m-Kresol wurde er noch einige Zeit lang mit Natronlauge stehen gelassen, hierauf abgenutscht und mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen, um die Lauge zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus heißem 96prozent. Alkohol oder Ligroin wurde er gereinigt. Aus Alkohol erhält man Di-p-Br-m-kresylcarbonat in weißen, prismatischen Blättchen. Fp. 130°. Die Ausbeute ist sehr gut.

0,1208 g gaben 0,1991 g CO_2 und 0,0349 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3Br$:		Gefunden:
C	45,02	44,95 %
H	3,00	3,20 „ .

Das Carbonat ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. In absolutem Alkohol und Ligroin löst es sich nur in der Wärme.

p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester.



Der p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester wird analog dem p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester erhalten. Bei 18 mm

Druck und 158° destilliert der reine p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit über.

0,0877 g gaben 0,1422 g CO_2 und 0,0304 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Br$:		Gefunden:
C	44,09	44,22 %
H	3,67	3,85 „ .

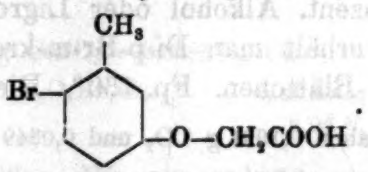
p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylester.

Verwendet man an Stelle des chlorkohlensauren Methyls beim Durchschütteln der alkalischen p-Br-m-Kresollösung chlorkohlensaures Äthyl, so findet die Bildung eines p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylesters statt. Bei 167° und 17 mm Druck destilliert der p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit ab.

0,1067 g gaben 0,1802 g CO_2 und 0,0432 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Br$:		Gefunden:
C	46,34	46,06 %
H	4,24	4,49 „ .

p-Br-m-Kresoxyessigsäure,



Bei der Darstellung dieser Säure wurde genau verfahren wie bei der entsprechenden p-Cl-m-Kresoxyessigsäure. Gegen Ende der Reaktion erfolgt bereits Auskrystallisation des Natriumsalzes der gebildeten Säure. Das ganze Reaktionsgemisch erstarrt beim Abkühlen zu einer festen, weißen Krystallmasse. Nach dem Abnutschen des abgeschiedenen Salzes wurde dasselbe in heißem Wasser gelöst und zur Zersetzung in verdünnte Salzsäure gegossen. Die freie p-Br-m-Kresoxyessigsäure scheidet sich hierbei in weißen, prismatischen Blättchen ab. Da diese Säure noch ziemlich verunreinigt ist durch anhaftendes p-Br-m-Kresol, wurde sie mit Wasserdampf abgetrieben; das p-Br-m-Kresol ist mit Wasserdampf flüchtig, die Säure hingegen ist nicht flüchtig. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erhält man die p-Br-m-Kresoxyessigsäure vollkommen

rein. Die Säure ist in kochendem Wasser nur schwer löslich, weshalb man sie leichter aus 50prozent. Essigsänre oder 50prozent. Alkohol umkrystallisiert. Bei Verwendung von Alkohol tritt allerdings etwas Veresterung ein. Fp. 178°. Die Ausbeute ist gut.

0,1206 g gaben 0,1955 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Br$:		Gefunden:
C	44,09	44,21 %
H	3,67	3,94 „ .

Die p-Br-m-Kresoxyessigsäure ist ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in Ligroin und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Wasser.

Das Natriumsalz entsteht aus der Säure und Natriumcarbonat; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in langen, weißen, prismatischen Nadeln. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist das Salz schwer löslich, leicht löst es sich beim Kochen. Das Kaliumsalz krystallisiert aus heißem Wasser in weißen, prismatischen Blättchen. In 96proz. Alkohol und Wasser ist es kalt schwer, heiß leicht löslich. Das Ammonsalz krystallisiert aus kochendem Wasser in weißen Nadeln; in der Kälte schwer, löst es sich jedoch leicht beim Kochen in Wasser und 96prozent. Alkohol.

Das Calciumsalz, aus Natriumsalz und Calciumchlorid hergestellt, krystallisiert in länglichen, weißen Prismen. In Wasser und Alkohol ist es kalt schwer, in der Hitze leicht löslich. Das Baryumsalz entsteht aus Natriumsalz und Baryumchlorid, es krystallisiert in weißen Blättchen aus heißem Wasser.

0,1776 g gaben 0,065 g $BaSO_4$ = 0,0386 g Ba.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6Br_2Ba$:		Gefunden:
Ba	21,97	21,74 % .

Das Salz ist in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol leicht löslich, schwer löst es sich kalt.

Das Silbersalz krystallisiert in weißen Nadeln, die sich am Lichte schwach rosa färben. In Wasser und Alkohol löst es sich kalt schwer, heiß leicht. — Das Bleisalz, weiße Nadeln, löst sich in heißem Wasser und heißem Alkohol ziemlich leicht. Das Kupfersalz entsteht aus dem Natriumsalz und

Kupfersulfat. Es krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen blauen Würfeln. In kaltem Wasser und Alkohol löst es sich sehr schwer, leichter löst es sich in der Wärme in beiden Lösungsmitteln.

p-Br-m-Kresoxyessigsäuremethylester.

Der Methylester bildet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der p-Br-m-Kresoxyessigsäure. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, dabei scheidet sich der Ester als weiße Fällung ab. Nach dem Abnutschen und Trocknen auf einem Tonteller wurde er durch mehrmaliges Ausgefrierenlassen aus Petroläther gereinigt. Der p-Br-m-Kresoxyessigsäuremethylester läßt sich dabei in kleinen weißen Blättchen gewinnen. Fp. 36°.

0,1126 g gaben 0,1923 g CO_2 und 0,0453 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Br$:		Gefunden:
C	46,35	46,58 %
H	4,24	4,46 „ .

Der Methylester besitzt keinen aromatischen Geruch, in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und absolutem Alkohol ist er leicht löslich.

p-Br-m-Kresoxyessigsäureäthylester.

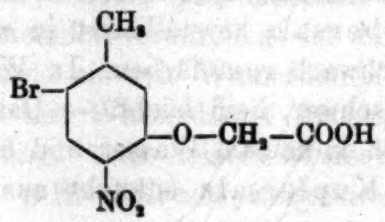
Durch Ausgefrierenlassen aus Petroläther wurde er in weißen Blättchen erhalten. Fp. 46°.

0,1281 g gaben 0,2275 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Br$:		Gefunden:
C	48,37	48,44 %
H	4,76	4,94 „ .

Der Äthylester ist in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform leicht, schwer in 96prozent. Alkohol löslich, leichter löst er sich hierin beim Erwärmen.

Nitro-p-Br-m-kresoxyessigsäure,



Während die Nitrierung der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure mit konzentrierter Salpetersäure in der Hitze verhältnismäßig schnell erfolgte, dauerte sie beim Bromprodukt bedeutend länger, weshalb die Nitrierung gleich energischer in Angriff genommen wurde durch Zusatz von Essigsäureanhydrid. p-Br-m-Kresoxyessigsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion tritt beim Erkalten schon Abscheidung des Nitroproduktes ein; diese wurde vervollkommnet durch geringes Verdünnen mit Wasser. Der Nitrokörper scheidet sich anfangs ölig ab, nach längerem Stehen krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, besser aus verdünnter Essigsäure, läßt er sich reinigen. Aus Wasser krystallisiert er in langen, schwachgelben Nadeln, aus verdünnter Essigsäure in schwachgelben, länglichen Prismen. Fp. 177°.

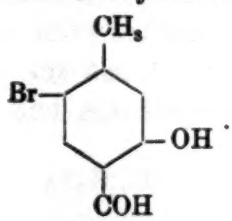
0,1063 g gaben 0,1434 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.
0,1307 g gaben 5,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_5BrN$:		Gefunden:
C	37,24	36,80 %
H.	2,75	3,05 „
N	4,84	4,86 „ .

Die Mononitro-p-Br-m-kresoxyessigsäure ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in der Kälte in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure. Benzol, Ligroin und Petroläther lösen sie ziemlich schwer. Ziemlich leicht löst sie sich in heißem Wasser.

Ein Dinitroderivat zu isolieren, gelang nicht. Durch Reduktion des Mononitrokörpers mit Hydrosulfit wurde ein Benzoxazin erhalten, allerdings war die Ausbeute zu gering, um es näher identifizieren zu können.

p-Br-m-Kresylaldehyd,



Die Gewinnung des Aldehyds erfolgt analog dem p-Cl-m-Kresylaldehyd. 10 Teile p-Br-m-Kresol wurden in einer Natron-

lauge (20 Teile NaOH und 35 Teile H_2O) gelöst und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis 60° erwärmt. Unter Umschütteln wurden allmählich durch das Kühlerrohr 15 Teile Chloroform fließen gelassen. Alsbald begann eine heftige Reaktion einzusetzen, und das Natriumsalz des Aldehyds schied sich in gelben Blättchen ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Das überschüssige Chloroform wurde dann abdestilliert, das gebildete Salz abgenutscht und kurze Zeit auf dem Tonteller im Exsiccator getrocknet. Dieses Salz zeigte die gleiche Eigenschaft der leichten Oxydierbarkeit an der Luft wie das Na-Salz des p-Cl-m-Kresolaldehyds. Da es ebenfalls stark verunreinigt ist durch verharzte Beimengungen, wurde es vor dem Zersetzen mit Säure einige Male mit Äther ausgeschüttelt, um diese größtenteils zu entfernen. Das so erhaltene Salz wurde in Eisessig gelöst; beim Verdünnen mit Wasser begann sich der Aldehyd abzuscheiden. Durch Umkrystallisieren aus 50proz. Essigsäure erhält man den Aldehyd in schwachgelben Nadeln. Fp. 96°. Die Ausbeute ist gut.

0,1295 g gaben 0,2125 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_2Br$:		Gefunden:
C	44,67	44,75 %
H	3,25	3,31 „ .

Der Aldehyd ist in Benzol, Äther, Chloroform, Ligroin, absolutem Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer löst er sich in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure.

Ein irreführender Bericht über Formose;

von

Oscar Loew.

Bei Gelegenheit eines Nachschlagens in der 11. Auflage von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen kam mir kürzlich durch Zufall auf S. 699 folgende merkwürdige Stelle zu Gesicht: „Die erste zuckerähnliche Substanz, Methylenitan genannt, wurde von Butlerow 1861 durch Kondensation von Trioxymethylen mit Kalkwasser erhalten. In analoger Weise erhielt O. Loew 1885 aus Trioxymethylen mit Kalkmilch die Formose, später mit Magnesia die gärungsfähige Methose. Alle drei Verbindungen sind nach E. Fischer Gemenge verschiedener Glucosen, unter denen sich α-Acrose befindet."

Diese Sätze enthalten verschiedene Irrtümer, die nicht dadurch entschuldigt werden können, daß der Umfang des Werkes eine möglichst kurze Abfassung der einzelnen Abschnitte erforderte. Das Methylenitan, für welches Butlerow einen Gehalt von 41,23—43,86 % Kohlenstoff fand, und das nach verbranntem Zucker roch, wird durch Eintragen von Trioxymethylen in kochendes Kalkwasser hergestellt. Hierbei mußte der anfangs entstehende Zucker, weil er noch viel empfindlicher ist, als andere Zuckerarten, zum großen Teil zersetzt werden[1]), und eine Gleichstellung des Methylenitans von Butlerow mit meiner Rohformose ist deshalb ganz unzulässig. Ich äußerte schon in meiner ersten Arbeit[2]):

„Das Methylenitan Butlerows ist ein Gemenge von Umwandlungsprodukten der Formose, dem noch variable bis zu 20 % steigende Mengen unveränderter Formose beigemischt sind". Butlerow leitete aus den Mittelzahlen seiner Analysen die Formel $C_7H_{14}O_6$ ab und gab folgende Gleichung für seine Entstehung:

$$3C_3H_6O_3 = 3C_7H_{14}O_6 + 3CH_2O_2.$$

[1]) Ich habe seinerzeit die Gegenwart eines Lactons unter diesen Zersetzungsprodukten festgestellt.

[2]) Dies Journ. [2] 33, 342.

1. Ich arbeitete nicht in „analoger Weise", wie angegeben, also mit Trioxymethylen und kochender Kalkmilch, sondern ich verwendete eine wäßrige Lösung von 3—4 % Formaldehyd; diese wurde mit Kalkmilch geschüttelt, bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung, und dann das Filtrat bei Zimmertemperatur einige Tage lang stehen gelassen. In dieser Weise gelang es mir, die Kondensation ohne eine teilweise Wiederzersetzung des gebildeten zuckerartigen Produktes zu erreichen und die Lösung blieb vollständig farblos, wenn beim richtigen Zeitpunkt durch Neutralisation mit Oxalsäure weiteren Veränderungen vorgebeugt wurde.

2. Das von mir erhaltene, sorgfältig gereinigte Produkt entsprach nach dem Trocknen bis zu konstantem Gewicht bei 70° genau der Formel $C_nH_{2n}O_n$; durch Trocknen bei 90° nahm aber das farblose, intensiv süß schmeckende Produkt eine gelbliche Farbe an. Das Produkt gab alle wichtigen Zuckerreaktionen und stellte einen unzersetzten, ganz anderen Körper dar, als die braune Schmiere Butlerows, welche nach verbranntem Zucker gerochen hat, wie Butlerow selbst angibt. Jeder Zucker ist bekanntlich in unzersetztem Zustande geruchlos.

E. Fischer erkannte wohl zuerst, daß mein Zucker ein Gemenge aus mehreren Zuckerarten war, aber das berechtigt doch noch nicht, ein Gemenge mehrerer Zucker gleichzustellen mit einem anderen Gemisch, welches nur zu kleiner Menge aus Zucker, zum größten Teile aber aus Zuckerzersetzungsprodukten bestand. Fischer gab selbst zu, daß das Hauptprodukt meines Rohformosegemisches den Namen Formose behalten könne. Ich fand aber weiter durch Wägung des Phenylosazons, daß diese Formose 75—82 % meiner Rohformose ausmachte.[1]) Aus der oben genannten Notiz in Richters Chemie möchte aber ein Leser schließen, daß ein Zucker mit

[1]) Das Phenylformazon schmilzt bei 123°. Ich habe später für Formose aus mehreren Gründen folgende Strukturformel für wahrscheinlich gehalten: $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CHOH-CO-CH_2OH$,

weil Behandlung mit Brom nicht zu einer Säure mit 6 C-Atomen im Molekül führt und anderseits Formose ebenso reichlich Furfurol liefert, als Pentosen.

dem Namen Formose gar nicht existiert, was ein großer Irrtum wäre.

3. Ein weiterer Irrtum in obigem Zitate ist, daß der von mir als Methose bezeichnete gärfähige Zucker durch Kondensation mit Magnesia erhalten worden ist. Diesen Irrtum hatte ich schon einmal berichtigt, und doch taucht er von neuem wieder auf. Meine Kondensationsmischung bestand aus Magnesiumsulfat und Bleioxyd, woraus eine alkalisch reagierende Lösung resultiert, welche wahrscheinlich ein basisches Magnesium–Bleisulfat enthielt. Ich zeigte, daß die Kondensation durch kleine Mengen gelösten Bleioxyds herbeigeführt wird.[1]) Magnesia für sich hat auch bei 100° keine kondensierende Wirkung, wohl aber essigsaure Magnesia.[2]) Bei meiner Rohmethose habe ich selbst zuerst nachgewiesen, und nicht E. Fischer, daß hier ein Gemenge vorlag.[3]) Also wieder ein Irrtum jenes Berichterstatters.

Seit E. Fischer das Methylenitan und Rohformose fast ganz identifizierte, haben eine größere Anzahl Lehr- und Handbücher sich redlich bemüht, mein Verdienst in dieser Sache totzuschweigen, oder durch irreführende Bemerkungen ganz auszuschalten.[4]) Die einzige Ausnahme objektiver Darstellung findet sich in dem wertvollen Lehrbuche von Viktor Meyer und Paul Jacobson.

Suum cuique! Ich habe zum erstenmal gezeigt, daß aus Formaldehyd wahre Zuckerarten erhalten werden können und es ist dem gegenüber nur ein kleines weiteres Verdienst, mittels der damals noch neuen Osazonmethode zu zeigen, daß meine, von mir für einheitlich gehaltene Formose zu etwa 20 % aus noch anderen Zuckerarten bestand.

Ich möchte im folgenden einige Briefe hier veröffentlichen, zur Unterstützung meiner Ansprüche. Diese Briefe zeigen unbestreitbar, daß Butlerows braune Schmiere, welche bitter schmeckt und nach verbranntem Zucker roch, von niemanden als ein richtiges zuckerartiges Produkt aufgefaßt worden ist.

---

[1]) Ber. 21, 273 und 22, 475. [2]) Ber. 22, 471 und 473.

[3]) Ber. 22, 477. Der Name „Methose" bezog sich nur auf den gärfähigen Anteil. Fischer identifizierte sie mit i-Fructose.

[4]) Es ist auffallend, mit welcher Sorgfalt man die gar nicht auf Kohlehydrate stimmende Methylenitanformel Butlerows überall totschweigt!

Bern, den 10. 2. 1886.

Besten Dank für Ihren gestrigen Brief. Meinen aufrichtigen Glückwunsch zu der Zuckersynthese. An dieser hat man mehr als ein halbes Jahrhundert herumprobiert. Eine Anerkennung ist man Ihnen schon lange schuldig.

gez.: Nencki.

Leipzig, den 17. Februar 1886.

Hochgeehrter Herr Kollege!

Mit großem Interesse habe ich Ihre gestern eingegangene Abhandlung über Formaldehydkondensation gelesen. Ihre Versuche werden den Pflanzenphysiologen viel zu denken geben, dem Chemiker aber kaum weniger. Ich rufe Ihnen ein „Glückauf“ zu weiterem Wege zu.

gez.: Ernst v. Meyer.

Graz, den 4. Mai 1886.

Ich muß Ihnen meine besten Glückwünsche darbringen zu Ihrer so schönen Arbeit über den ersten künstlichen Zucker, die Formose. Möge sich Ihnen die schöne Entdeckung nach allen Seiten fruchtbringend erweisen.

gez.: R. Maly.

Agrikultur-chemisches Laboratorium,
Polytechnikum Zürich, den 27. März 1886.

Für die freundliche Übersendung Ihrer Habilitationsschrift sage ich Ihnen meinen verbindlichsten Dank. Ich habe dieselbe mit größtem Interesse gelesen und will nicht unterlassen, Ihnen zu dieser Arbeit, welche so wichtige Resultate zutage gefördert hat, meine besten Glückwünsche auszusprechen. Durch den von Ihnen erbrachten Nachweis, daß bei der Kondensation des Formaldehyds ein wirklicher Zucker entsteht, sind wir ohne Zweifel in bezug auf die Erklärung des Assimilationsprozesses der Pflanzen ein gutes Stück weitergekommen. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß mir — während ich in bezug auf die Eiweißzersetzung in der Pflanze meine besonderen Ansichten habe, wie Ihnen von früher her bekannt ist — dasjenige sehr plausibel erscheint, was Sie auf Seite 30 und 31 Ihrer Schrift über die Eiweißbildung sagen. Auch ich glaube, daß bei diesem Vorgang Kondensationen eine Rolle spielen müssen.

gez.: E. Schulze.